

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Minoru TAKAYA, et al.

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: COMPOSITE DIELECTRIC MATERIAL, COMPOSITE DIELECTRIC SUBSTRATE, PREPREG, COATED METAL FOIL, MOLDED SHEET, COMPOSITE MAGNETIC SUBSTRATE, SUBSTRATE, DOUBLE SIDE METAL FOIL-CLAD SUBSTRATE, FLAME RETARDANT SUBSTRATE, POLYVINYL BENZYL ETHER RESIN COMPOSITION, THERMOSETTING POLYVINYL BENZYL ETHER RESIN COMPOSITION, AND METHOD FOR PREPARING THERMOSETTING POLYVINYL BENZYL ETHER RESIN COMPOSITION

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS  
WASHINGTON, D.C. 20231

#2

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	11-373804	December 28, 1999
Japan	11-373805	December 28, 1999
Japan	11-373806	December 28, 1999
Japan	11-373353	December 28, 1999
Japan	11-375732	December 28, 1999
Japan	11-375753	December 28, 1999
Japan	2000-068364	March 13, 2000
Japan	2000-068366	March 13, 2000
Japan	2000-121629	April 21, 2000
Japan	2000-147591	May 19, 2000

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number .  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and  
(B) Application Serial No.(s)  
☐ are submitted herewith  
☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C.119  
(CONTINUED)

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.




**22850**

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 10/98)

---

Norman F. Oblon  
Registration No. 24,618

  
C. Irvin McClelland  
Registration Number 21,124

F066045

日本国特許庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

#2

JC862 U.S. PTO  
09/748261  
12/27/00

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

1999年12月28日

出願番号  
Application Number:

平成11年特許願第373804号

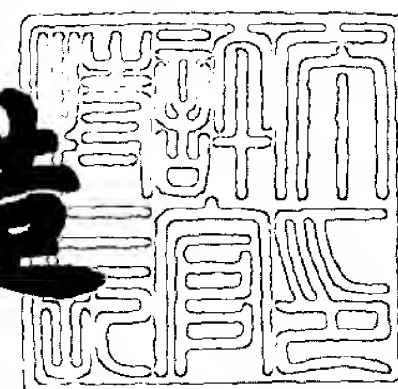
出願人  
Applicant(s):

ティーディーケー株式会社

2000年 8月18日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3066419

【書類名】 特許願

【整理番号】 11P341

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C07C 43/215

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケイ株式会社内

【氏名】 大川 博茂

【特許出願人】

【識別番号】 000003067

【氏名又は名称】 ティーディーケイ株式会社

【代表者】 澤部 肇

【代理人】

【識別番号】 100082865

【弁理士】

【氏名又は名称】 石井 陽一

【電話番号】 3839-0367

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 007146

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要



【書類名】 明細書

【発明の名称】 複合誘電体

【特許請求の範囲】

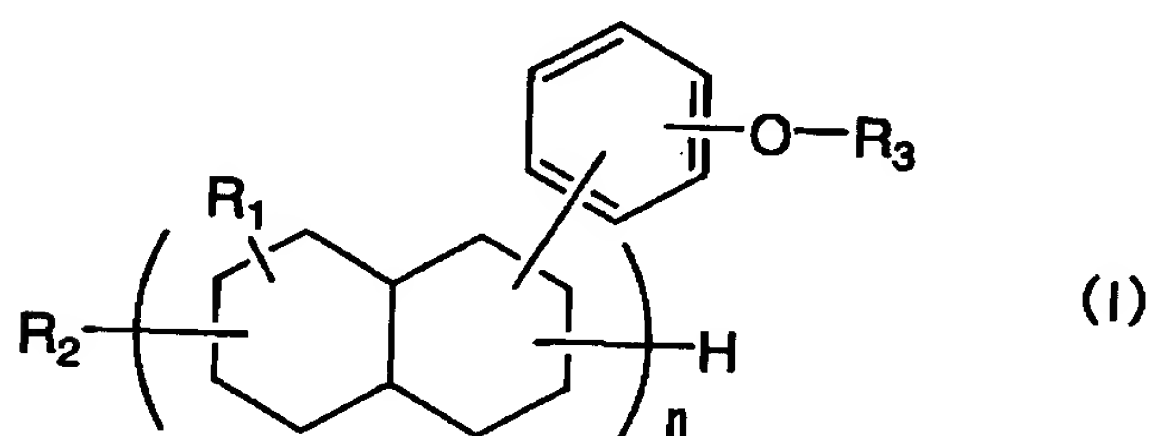
【請求項 1】 樹脂中にセラミクスが分散した複合誘電体において、  
前記樹脂がポリビニルベンジルエーテル化合物から得られたものであり、  
前記ポリビニルベンジルエーテル化合物と前記セラミクスの粉末とが、その両者の合計量を 1 0 0 vol%としたとき、前記セラミクスの粉末の含有量が 1 0 vol%以上 7 0 vol%未満となる混合割合であり、

5 0 0 MHz以上のいずれかの周波数での Q が 2 5 0 以上で、かつ比誘電率が 3 以上である複合誘電体。

【請求項 2】 ポリビニルベンジルエーテル化合物とセラミクスとの前記混合物を硬化して得られた請求項 1 の複合誘電体。

【請求項 3】 ポリビニルベンジルエーテル化合物が下記式 (1) で表される請求項 1 または 2 の複合誘電体。

【化 1】



[式 (1) 中、 $R_1$  はメチル基またはエチル基を表し、 $R_2$  は水素原子または炭素数 1 ～ 1 0 の炭化水素基を表し、 $R_3$  は水素原子またはビニルベンジル基（ただし、水素原子とビニルベンジル基とのモル比は 6 0 : 4 0 ～ 0 : 1 0 0）を表し、 $n$  は 2 ～ 4 の数である。]

【請求項 4】 分散させるセラミクスの 1 ～ 1 5 GHz のいずれかの周波数での Q が 2 5 0 ～ 5 0 0 0 0 で、かつ比誘電率が 2 . 5 ～ 3 0 0 である請求項 1 ～ 3 のいずれかの複合誘電体。

【請求項 5】 分散させるセラミクスが、 $TiO_2$ 、 $CaTiO_3$ 、 $SrTi$

$\text{O}_3$ 、 $\text{BaO}-\text{Nd}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 系、 $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{BaO}-\text{Nd}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 系、 $\text{BaTi}_4\text{O}_9$ 、 $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ 、 $\text{Ba}_2(\text{Ti}, \text{Sn})_9\text{O}_{20}$ 系、 $\text{MgO}-\text{TiO}_2$ 系、 $\text{ZnO}-\text{TiO}_2$ 系、 $\text{MgO}-\text{SiO}_2$ 系、および $\text{Al}_2\text{O}_3$ から選ばれる組成を主成分とするセラミックスの1種以上である請求項1～4のいずれかの複合誘電体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はストリップラインや、インピーダンスの整合回路、遅延回路、アンテナ等といった電子部品に用いられる比較的高いQと比較的高い比誘電率を兼ね備えた複合誘電体に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年電子技術の多様な発展にともない、電子装置に用いる絶縁材料にも多様な性能が要求されるようになってきている。特にプリント配線板は極めて広範囲の用途に使用され基板に対する要求特性も益々多岐にわたっている。このような状況のもと誘電特性に関する要求も数多い。

【0003】

これまでプリント配線板における高速伝搬、高特性インピーダンス、配線板の薄型化、クロストークの減少などを目的として低誘電率配線板の開発を行ってきたが、一方高周波、マイクロウェーブ回路その他配線板における遅延回路の形成、低インピーダンス回路における配線板の特性インピーダンスの整合、配線パターンの細密化、基板自身にコンデンサー効果を持たせた素子の複合回路化等の要求から高誘電率基板が必要とされている。

【0004】

また、近年の情報通信システムが発達に伴い、自動車電話、デジタル携帯電話等の携帯用移動体通信、衛星通信に使用される電波の周波数帯域はメガからギガ帯の高周波数帯域のものが使用されている。これら通信手段として使用される通信機器の急速な発展の中で、筐体や電子部品の小型化・高密度実装化が図られて

いるため、それらに使用されるアンテナにも同等の要求がなされ、誘電体基板にマイクロストリップラインを構成させ、高周波アンテナとして用いる平面アンテナが使用されている。

【0005】

このような用途で使用する誘電体基板は平面アンテナの小型化を図るため高誘電率で、低損失な特性を有する必要がある。

【0006】

このように、ストリップラインや、インピーダンスの整合回路、遅延回路、アンテナなどといった電子部品は、Qが高い値をとる必要があり、Qが低いと、良好な特性を得ることができない。一方、例えばストリップラインを用いた共振器を作製する場合、ストリップラインの長さは、比誘電率 $\epsilon$ との関係で、 $1/\sqrt{\epsilon}$ に比例するので、小型化を図る上では高誘電率である必要がある。

【0007】

このような場合の誘電体材料として、例えば、特開平9-31006号公報には、特定構造のポリビニルベンジルエーテル化合物の硬化物を用いることが提案されているが、高周波数帯域において、高Qおよび高誘電率を達成するには不十分であり、その要求特性を満たす材料の開発が必要であった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、比較的高いQと比較的高い比誘電率が得られ、そのような特性が要求される用途、例えばストリップラインや、インピーダンスの整合回路、遅延回路、アンテナ等といった電子部品に用いられ、その要求特性に応じた対応が可能である、緻密な複合誘電体を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

このような目的は、下記の本発明によって達成される。

- (1) 樹脂中にセラミクスが分散した複合誘電体において、  
前記樹脂がポリビニルベンジルエーテル化合物から得られたものであり、  
前記ポリビニルベンジルエーテル化合物と前記セラミクスの粉末とが、その両

者の合計量を 1 0 0 vol%としたとき、前記セラミックスの粉末の含有量が 1 0 vol%以上 7 0 vol%未満となる混合割合であり、

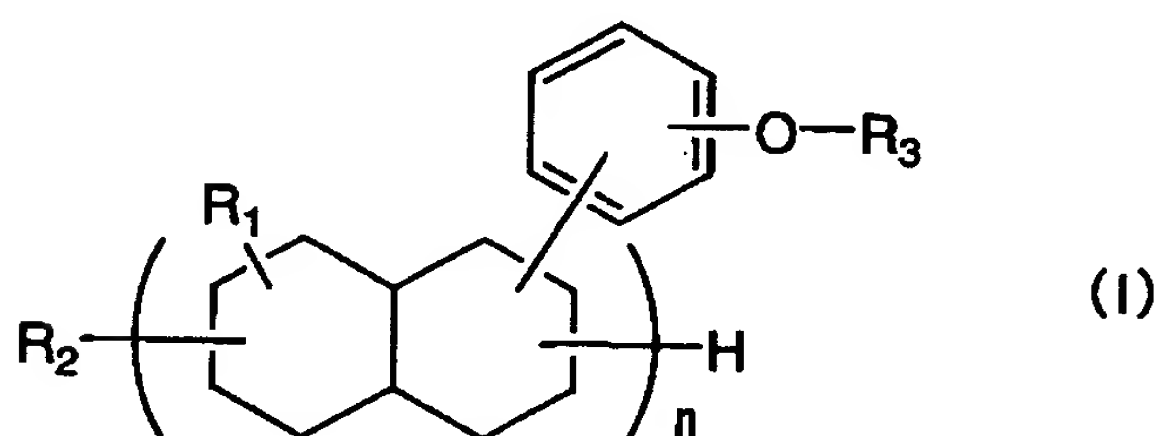
5 0 0 MHz以上のいずれかの周波数での Q が 2 5 0 以上で、かつ比誘電率が 3 以上である複合誘電体。

(2) ポリビニルベンジルエーテル化合物とセラミックスとの前記混合物を硬化して得られた上記 (1) の複合誘電体。

(3) ポリビニルベンジルエーテル化合物が下記式 (1) で表される上記 (1) または (2) の複合誘電体。

【0 0 1 0】

【化 2】



【0 0 1 1】

[式 (1) 中、 $R_1$  はメチル基またはエチル基を表し、 $R_2$  は水素原子または炭素数 1 ~ 1 0 の炭化水素基を表し、 $R_3$  は水素原子またはビニルベンジル基（ただし、水素原子とビニルベンジル基とのモル比は 6 0 : 4 0 ~ 0 : 1 0 0）を表し、 $n$  は 2 ~ 4 の数である。]

(4) 分散させるセラミックスの 1 ~ 1 5 GHz のいずれかの周波数での Q が 2 5 0 ~ 5 0 0 0 0 で、かつ比誘電率が 2 . 5 ~ 3 0 0 である上記 (1) ~ (3) のいずれかの複合誘電体。

(5) 分散させるセラミックスが、 $TiO_2$ 、 $CaTiO_3$ 、 $SrTiO_3$ 、 $BaO-Nd_2O_3-TiO_2$  系、 $Bi_2O_3-BaO-Nd_2O_3-TiO_2$  系、 $BaTi_4O_9$ 、 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 、 $Ba_2(Ti, Sn)_9O_{20}$  系、 $MgO-TiO_2$  系、 $ZnO-TiO_2$  系、 $MgO-SiO_2$  系、および  $Al_2O_3$  から選ばれる組成を主成分とするセラミックスの 1 種以上である上記 (1) ~ (4) のいずれかの複合誘

電体。

【 0 0 1 2 】

なお、特開平 9 - 3 1 0 0 6 号公報には、ポリビニルベンジルエーテル化合物を、他の種々の充填剤や強化繊維を配合し、成形材料や複合材料とすることができ旨の記載があり、充填剤としてアルミナや二酸化チタン、チタン酸バリウム、ウイスキーなども挙げられているが、その配合量については全く示されていない。

【 0 0 1 3 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の複合誘電体は、ポリビニルベンジルエーテル化合物から得られた樹脂中にセラミクスを分散させたものであり、500 MHz以上のいずれかの周波数、好ましくは1～60 GHzのいずれかの高周波数でのQが250以上、好ましくは250～500であり、かつ比誘電率 $\epsilon$ が3以上、好ましくは5～40である。また、このような500 MHz以上、好ましくは1～60 GHzの高周波数帯域において、本発明の複合誘電体は、Qが50以上、好ましくは200～500であり、 $\epsilon$ は3以上、好ましくは5～40の値を示す。

【 0 0 1 4 】

このように、高周波数帯域で、比較的高いQと $\epsilon$ を示すため、こうした特性が要求される用途（例えばストリップラインや、インピーダンスの整合回路、遅延回路、アンテナ等の電子部品）に適し、部品等の小型化が可能になる。

【 0 0 1 5 】

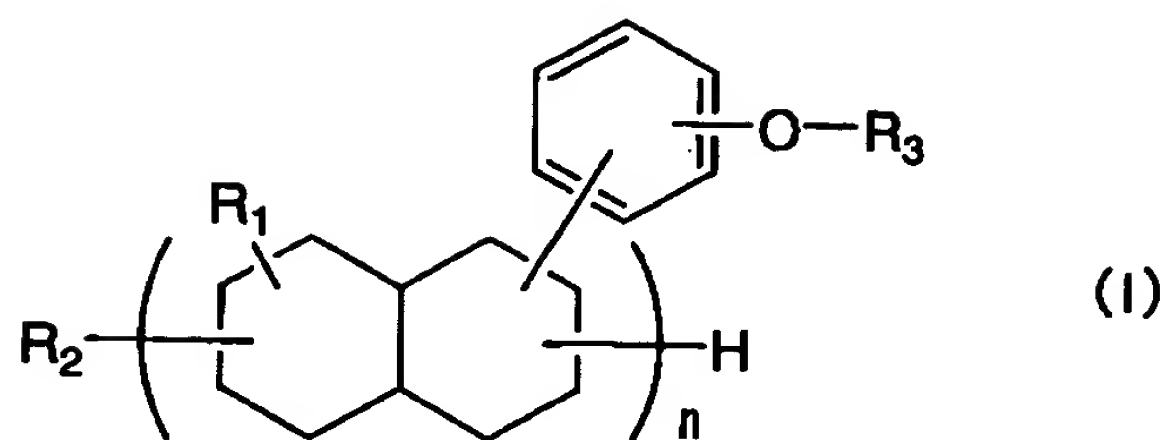
また、分散させるセラミクスの種類や量を適宜変えることで、目的・用途に応じた特性をもつ複合誘電体を得られる。

【 0 0 1 6 】

本発明に用いるポリビニルベンジルエーテル化合物としては、式（1）で表されるものが好ましい。

【 0 0 1 7 】

【化 3】



【0 0 1 8】

式 (1) 中、 $R_1$  はメチル基またはエチル基を表す。

【0 0 1 9】

$R_2$  は水素原子または炭素数 1 ～ 10 の炭化水素基を表す。 $R_2$  で表される炭化水素基は、各々置換基を有していてもよいアルキル基、アラルキル基、アリール基、等である。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等であり、アラルキル基としてはベンジル基等であり、アリール基としてはフェニル基等である。

【0 0 2 0】

$R_3$  は水素原子またはビニルベンジル基を表し、水素原子は式 (1) の化合物を合成する場合の出発化合物に由来するものであり、水素原子とビニルベンジル基とのモル比は 60 : 40 ～ 0 : 100 が好ましく、より好ましくは 40 : 60 ～ 0 : 100 である。

【0 0 2 1】

$n$  は 2 ～ 4 の数である。

【0 0 2 2】

なお、 $R_3$  の水素原子とビニルベンジル基とのモル比を上記範囲とすることにより、誘電体を得る際の硬化反応を十分に進行させることができ、また十分な誘電特性を得ることができる。これに対し、 $R_3$  が水素原子である未反応物が多くなると硬化反応が十分に進行しなくなり、十分な誘電特性が得られなくなる。

【0 0 2 3】

式 (1) で表される化合物の具体例を  $R_1$  等の組合せで以下に示すが、これら

に限定されるものではない。

【 0 0 2 4 】

【化 4】

化合物 No.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub> H:ビニルベンジル(モル比)	n
1	メチル	ベンジル	0:100	3
2	メチル	ベンジル	5:95	3
3	メチル	ベンジル	60:40	3
4	メチル	ベンジル	40:60	3
5	メチル	ベンジル	20:80	3

【 0 0 2 5 】

式 (1) で表される化合物は、式 (1) において R<sub>3</sub> = H であるポリフェノールと、ビニルベンジルハライドとを反応させることにより得られる。この詳細については、特開平 9 - 3 1 0 0 6 号公報の記載を参照することができる。

【 0 0 2 6 】

本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物は単独で使用しても 2 種類以上を併用してもよい。

【 0 0 2 7 】

本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物は、そのみを樹脂材料として重合して用いてもよく、他のモノマーと共重合させて用いてもよく、さらには、他の樹脂と組み合わせて使用することができる。

【 0 0 2 8 】

共重合可能なモノマーとしては、例えばスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、ジビニルベンジルエーテル、アリルフェノール、アリルオキシベンゼン、ジアリルフタレート、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、ビニルピロリドン等が挙げられる。これらのモノマーの配合割合は、ポリビニルベンジルエーテル化合物に対して、2 ~ 50 質量%程度である。

【 0 0 2 9 】

また、組み合わせて使用することが可能な樹脂としては、例えばビニルエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、マレイミド樹脂、ポリフェノールのポリシアナート樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ビニルベンジル化合物等の熱硬化

性樹脂や、例えばポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホン、ポリアセタール、ジシクロペンタジエン系樹脂等の熱可塑性樹脂がある。その配合割合は、本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物に対して 5 ～ 9 0 質量%程度である。中でも好ましくは、ビニルエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、マレイミド樹脂、ポリフェノールのポリシアナート樹脂、エポキシ樹脂およびこれらの混合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である。

【 0 0 3 0 】

本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物自体、あるいはこの化合物と他のモノマーまたは熱硬化性樹脂とを含有してなる硬化性樹脂組成物の重合および硬化は、公知の方法で行うことができる。硬化は、硬化剤の存在下または不存在下のいずれでも可能である。硬化剤としては、例えば過酸化ベンゾイル、メチルエチルケトンパーオキシド、ジクミルパーオキシド、*t*-ブチルパーベンゾエート等の公知のラジカル重合開始剤を使用することができる。使用量は、ポリビニルベンジルエーテル化合物 1 0 0 質量部に対して 0 ～ 1 0 質量部である。

【 0 0 3 1 】

硬化温度は、硬化剤の使用の有無および硬化剤の種類によっても異なるが、十分に硬化させるためには、2 0 ～ 2 5 0 ℃、好ましくは 5 0 ～ 2 5 0 ℃である。

【 0 0 3 2 】

また、硬化の調整のために、ハイドロキノン、ベンゾキノン、銅塩等を配合してもよい。

【 0 0 3 3 】

本発明に用いるセラミクス粉末は高い Q と比誘電率を持つことを必要とする。1 ～ 1 5 GHz のいずれかの周波数で比誘電率が 2 . 5 ～ 3 0 0、Q が 2 5 0 ～ 5 0 0 0 0 であることが好ましい。高い Q と比誘電率の粉末をポリビニルベンジルエーテル化合物から得られる樹脂中に分散させることで、より高い Q と比誘電率の複合誘電体を得ることが可能である。

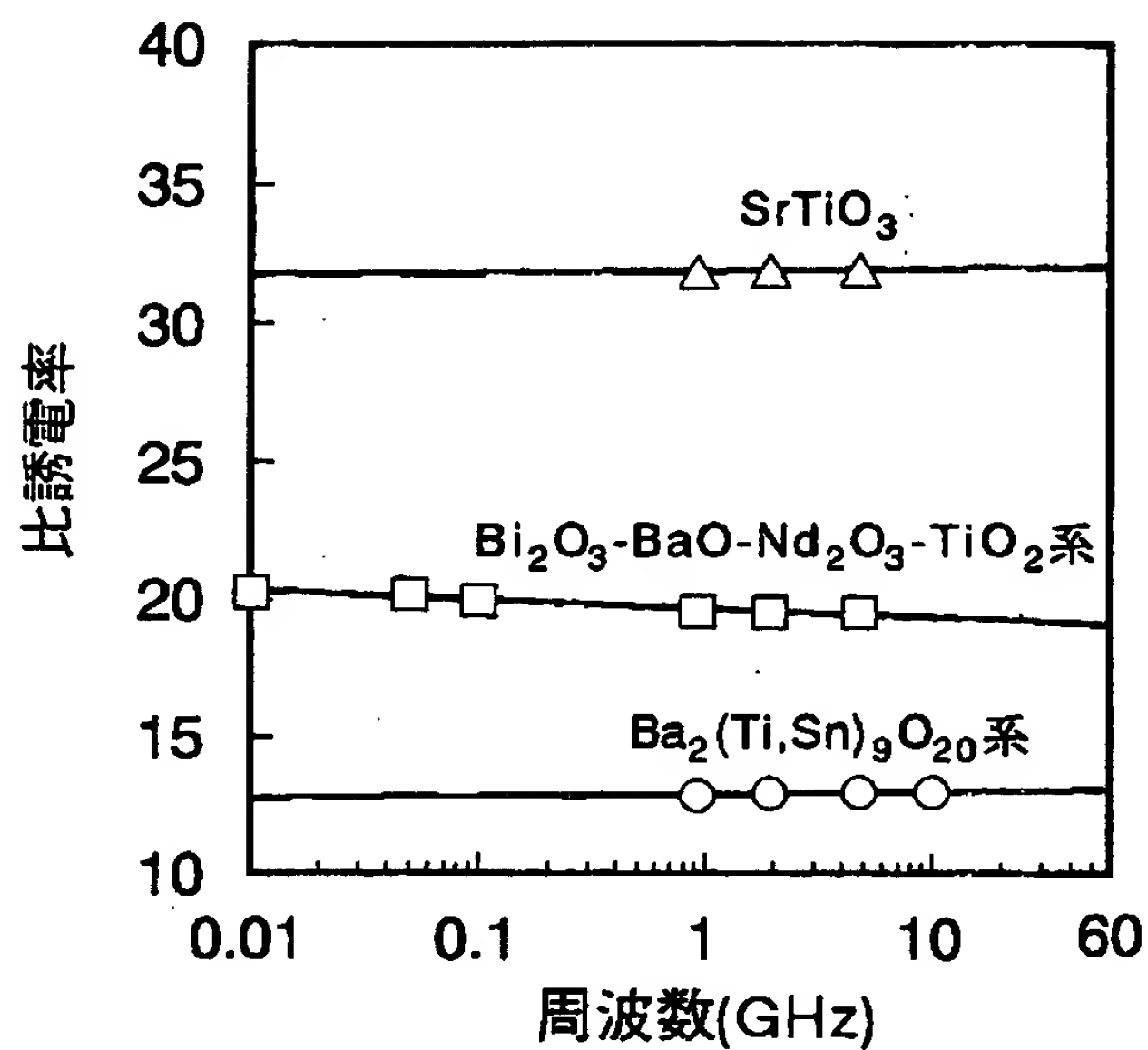
【 0 0 3 4 】

本発明に用いるセラミクス粉末は、高周波数帯域において、分散媒となる樹脂よりも大きい比誘電率と Q を持つセラミクス粉末であればよく、2 種類以上用い

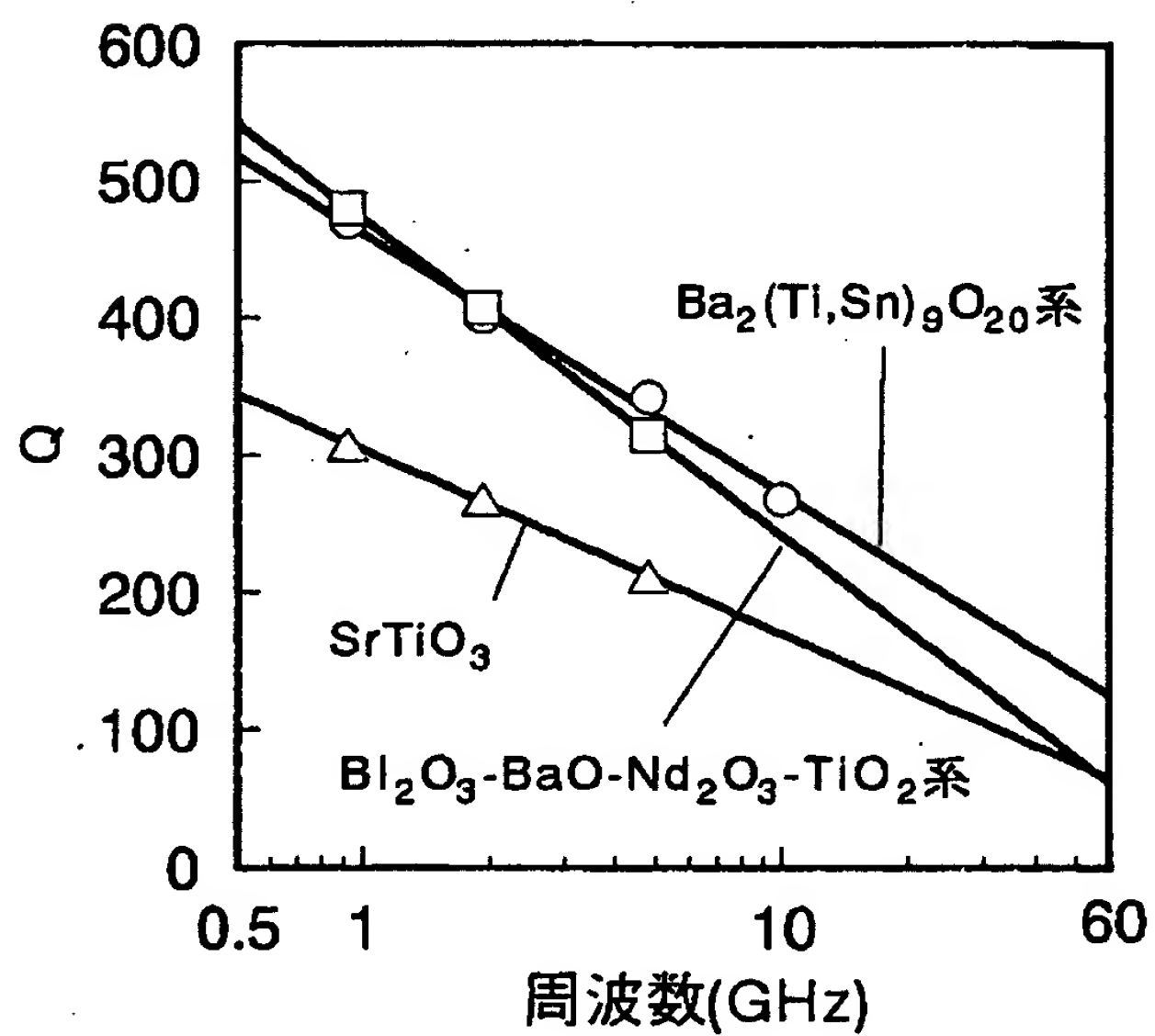


【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



てもよい。

【 0 0 3 5 】

セラミクス粉末は例えばサファイヤなどといった単結晶粉末や多結晶のアルミナ粉末でもよく、これらも含めて、セラミクス粉末の種類は例えば以下の組成を主成分とする誘電体の粉末であることが好ましい。併せて 1 ~ 1.5 GHz のいずれかの周波数における比誘電率  $\epsilon$  および Q 値を示す。

【 0 0 3 6 】

$\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  [ $\epsilon = 7$ ,  $Q = 20000$ ]、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  [ $\epsilon = 9.8$ ,  $Q = 40000$ ]、 $\text{MgTiO}_3$  [ $\epsilon = 17$ ,  $Q = 22000$ ]、 $\text{ZnTiO}_3$  [ $\epsilon = 26$ ,  $Q = 800$ ]、 $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  [ $\epsilon = 15$ ,  $Q = 700$ ]、 $\text{TiO}_2$  [ $\epsilon = 104$ ,  $Q = 15000$ ]、 $\text{CaTiO}_3$  [ $\epsilon = 170$ ,  $Q = 1800$ ]、 $\text{SrTiO}_3$  [ $\epsilon = 255$ ,  $Q = 700$ ]、 $\text{SrZrO}_3$  [ $\epsilon = 30$ ,  $Q = 1200$ ]、 $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  [ $\epsilon = 42$ ,  $Q = 5700$ ]、 $\text{BaTi}_4\text{O}_9$  [ $\epsilon = 38$ ,  $Q = 9000$ ]、 $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$  [ $\epsilon = 39$ ,  $Q = 9000$ ]、 $\text{Ba}_2(\text{Ti}, \text{Sn})_9\text{O}_{20}$  [ $\epsilon = 37$ ,  $Q = 5000$ ]、 $\text{ZrTiO}_4$  [ $\epsilon = 39$ ,  $Q = 7000$ ]、 $(\text{Zr}, \text{Sn})\text{TiO}_4$  [ $\epsilon = 38$ ,  $Q = 7000$ ]、 $\text{BaNd}_2\text{Ti}_5\text{O}_{14}$  [ $\epsilon = 83$ ,  $Q = 2100$ ]、 $\text{BaSm}_2\text{TiO}_{14}$  [ $\epsilon = 74$ ,  $Q = 2400$ ]、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{BaO}$ - $\text{Nd}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ 系 [ $\epsilon = 88$ ,  $Q = 2000$ ]、 $\text{PbO}$ - $\text{BaO}$ - $\text{Nd}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ 系 [ $\epsilon = 90$ ,  $Q = 5200$ ]、 $(\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{PbO})$ - $\text{BaO}$ - $\text{Nd}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ 系 [ $\epsilon = 105$ ,  $Q = 2500$ ]、 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  [ $\epsilon = 44$ ,  $Q = 4000$ ]、 $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  [ $\epsilon = 37$ ,  $Q = 1100$ ]、 $(\text{Li}, \text{Sm})\text{TiO}_3$  [ $\epsilon = 81$ ,  $Q = 2050$ ]、 $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$  [ $\epsilon = 25$ ,  $Q = 35000$ ]、 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$  [ $\epsilon = 30$ ,  $Q = 14000$ ]、 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  [ $\epsilon = 41$ ,  $Q = 9200$ ]、 $\text{Sr}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  [ $\epsilon = 40$ ,  $Q = 4000$ ] 等。

【 0 0 3 7 】

より好ましくは、以下の組成を主成分とするものである。

【 0 0 3 8 】

$\text{TiO}_2$ 、 $\text{CaTiO}_3$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{BaO}$ - $\text{Nd}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ 系、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{BaO}$ - $\text{Nd}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ 系、 $\text{BaTi}_4\text{O}_9$ 、 $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ 、 $\text{Ba}_2(\text{Ti}, \text{Sn})_9\text{O}_{20}$ 系、 $\text{MgO}$ - $\text{TiO}_2$ 系、 $\text{ZnO}$ - $\text{TiO}_2$ 系、 $\text{MgO}$ - $\text{SiO}_2$ 系、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  等。

【 0 0 3 9 】

なお、副成分として Mn 酸化物、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、ガラス等を含有してもよい。さらに、セラミクス粉末は、入手しやすい既存の誘電体材料を用いてもよい。例えば、廃棄セラミクスや、セラミクスコンデンサー用の焼結前の粉末などである。これらには Q や、焼結性向上、温特改善などといった目的で副成

分としてMg、Ca、Sr、Ba等のアルカリ土類金属の酸化物やMn、Co、Ni等の遷移金属の酸化物や、Nb、V、Mo、W等の酸化物のドナーやY、Sc、La等の希土類元素の酸化物や、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、ガラスなどが含まれている場合がある。

【0 0 4 0】

セラミクス粉末の粒径は、樹脂との混練性を考えると、平均粒径0.2～100  $\mu\text{m}$  程度が好ましい。粒径が小さくなると、樹脂との混練がしにくくなる。また、粒径が大きくなると、不均一となり、均一な分散を行うことができず、粉末の含有量が多い組成の成形の際に、緻密な成型体を得られない。

【0 0 4 1】

本発明の複合誘電体は、ポリビニルベンジルエーテル化合物から得られる樹脂とセラミクスとを主成分とするものであるが、ポリビニルベンジルエーテル化合物とセラミクス粉末との合計量を100 vol%としたとき、セラミクス粉末の含有量は10 vol%以上70 vol%未満であり、好ましくは20 vol%以上60 vol%以下の範囲である。

【0 0 4 2】

セラミクス粉末が70 vol%以上であると、プレス成形の際、流動性が非常に悪くなり、緻密な成形物を得られなくなる。その結果、水等の侵入が容易になり電気特性の劣化につながる。また、セラミクス粉末を添加しない場合に比べて、Qが大きく低下することもある。一方、セラミクス粉末が10 vol%未満であると、セラミクス粉末を含有する効果があまりみられない。

【0 0 4 3】

本発明の複合誘電体は各成分を上記の範囲内で適宜設定することにより、ポリビニルベンジルエーテル化合物から得られる樹脂よりも大きくすることができ、必要に応じた比誘電率とQを得ることが可能となる。

【0 0 4 4】

本発明の複合誘電体は以下のような製造方法に従うことが好ましい。

【0 0 4 5】

まず、セラミクス粉末とポリビニルベンジルエーテル化合物を所定量ずつ調合して混合する。なお、混合は、例えば、乾式混合によっても行えるが、ボールミ

ル、攪拌機等でトルエン、キシレン等の有機溶剤中で十分に混合するのが望ましい。

【0046】

このスラリーを90～120℃で乾燥し、ポリビニルベンジルエーテル化合物とセラミクス粉末の固まりを得る。この固まりを粉砕してポリビニルベンジルエーテル化合物とセラミクスの混合粉末を得る。スラリーから混合粉末にする方法は、スプレードライヤー等の顆粒製造装置を用いてもよい。

【0047】

混合粉末の平均粒径は50～1000  $\mu\text{m}$  程度とすればよい。

【0048】

次に、この混合粉末を100～150℃で所望の形状にプレス成形し、この成形物を100～200℃、30～180分硬化させる。また必要に応じてステップキュアしてもよい。この硬化に際しては、前述の硬化剤等の添加剤を存在させてもよい。

【0049】

なお、電極の形成は、Cu等の金属箔で粉末を挟んでプレスしながら硬化させて行うことや、完全硬化する前の段階で片面もしくは両面にCu箔等の金属箔を張り付け、プレスしながら硬化させて行うことや、プレスで金属箔をつけて仮硬化させた後、別に熱処理によって硬化を進めて行うことや、成形物を硬化させた後、金属の蒸着やスパッタ、無電解めっきや（樹脂）電極等の塗布により行うことができる。

【0050】

本発明の複合誘電体は、上述のように、セラミクス粉末を、ポリビニルベンジルエーテル化合物の重合ないし硬化前に混合することが好ましいが、場合によっては、重合ないし硬化後に混合してもよい。ただし、完全に硬化した後におけるセラミクス粉末の混合は望ましくない。

【0051】

【実施例】

以下、本発明を実施例によって具体的に説明する。

# 実施例 1

まず、セラミクス粉末とポリビニルベンジルエーテル化合物を表 1 に示す組成になるように調合してトルエン中で十分に混合し、これを 90～120℃で約 2 h 乾燥させた。次に、これを粉砕して、セラミクスとポリビニルベンジルエーテル化合物の混合粉末を得た。この混合粉末の平均粒径は 50～1000 μm であった。この粉末を 6.5 cm×5 cm の金型に入れて、120～200℃で 2 h 硬化させて、目的の組成物を得た。

## 【0052】

なお、セラミクス粉末は、 $MgTiO_3$  (平均粒径 5 μm)、 $Ba_2(Ti, Sn)_9O_{20}$  系 (平均粒径 10 μm)、 $Bi_2O_3-BaO-Nd_2O_3-TiO_2$  系 (平均粒径 5 μm)、 $CaTiO_3$  (平均粒径 0.5 μm)、 $SrTiO_3$  (平均粒径 0.5 μm) を用いた。

## 【0053】

ポリビニルベンジルエーテル化合物は、式 (1) において、 $R_1$  がメチル基、 $R_2$  がベンジル基、 $R_3$  の水素原子とビニルベンジル基とのモル比が、水素原子：ビニルベンジル基 = 0 : 100、 $n = 3$  のものである。

## 【0054】

次に、上記の各組成物について、約 1.0 mm 角の棒状試料 (約 6.5 mm 長さ) を作製し、比誘電率 (2 GHz) を空洞共振器摂動法により測定 (ヒューレットパカード (株) 製 83620A、8757C を使用) した。さらには、 $Q$  を求めた。

## 【0055】

また、緻密さは成形物の表面に水を数滴落として約 1 分で内部に浸透するかどうかにより評価し、浸透しにくいものをより緻密であると評価した。

## 【0056】

結果を表 1、2 に示す。

## 【0057】

【表 1】

試料 No.	セラミックス粉末	セラミックス粉末量 (vol%)	ビニルパズル エポキシ量(vol%)	比誘電率	Q	緻密さ
1. (比較例)	なし	—	100	2.5	250	緻密
2.	MgTiO <sub>3</sub>	10	90	3.3	268	緻密
3.	MgTiO <sub>3</sub>	20	80	4.0	289	緻密
4.	MgTiO <sub>3</sub>	30	70	5.0	313	緻密
5.	MgTiO <sub>3</sub>	40	60	6.0	345	緻密
6.	MgTiO <sub>3</sub>	50	50	7.2	385	緻密
7.	MgTiO <sub>3</sub>	60	40	8.7	420	緻密
8.	MgTiO <sub>3</sub>	65	35	9.1	431	緻密
9. (比較例)	MgTiO <sub>3</sub>	70	30	8.5	367	緻密ではない
10.	Ba <sub>2</sub> (Ti,Sn) <sub>9</sub> O <sub>20</sub> 系	10	90	4.0	264	緻密
11.	Ba <sub>2</sub> (Ti,Sn) <sub>9</sub> O <sub>20</sub> 系	20	80	4.7	279	緻密
12.	Ba <sub>2</sub> (Ti,Sn) <sub>9</sub> O <sub>20</sub> 系	30	70	6.3	304	緻密
13.	Ba <sub>2</sub> (Ti,Sn) <sub>9</sub> O <sub>20</sub> 系	35	65	7.3	319	緻密
14.	Ba <sub>2</sub> (Ti,Sn) <sub>9</sub> O <sub>20</sub> 系	40	60	8.2	329	緻密
15.	Ba <sub>2</sub> (Ti,Sn) <sub>9</sub> O <sub>20</sub> 系	45	55	9.3	344	緻密
16.	Ba <sub>2</sub> (Ti,Sn) <sub>9</sub> O <sub>20</sub> 系	50	50	9.8	380	緻密
17.	Ba <sub>2</sub> (Ti,Sn) <sub>9</sub> O <sub>20</sub> 系	60	40	13.0	401	緻密
18.	Ba <sub>2</sub> (Ti,Sn) <sub>9</sub> O <sub>20</sub> 系	65	35	15.0	426	緻密
19. (比較例)	Ba <sub>2</sub> (Ti,Sn) <sub>9</sub> O <sub>20</sub> 系	70	30	14.6	320	緻密ではない
20.	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -BaO-Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> 系	10	90	3.5	263	緻密
21.	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -BaO-Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> 系	20	80	6.0	287	緻密
22.	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -BaO-Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> 系	25	75	7.1	295	緻密
23.	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -BaO-Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> 系	30	70	8.5	302	緻密
24.	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -BaO-Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> 系	35	65	9.9	313	緻密
25.	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -BaO-Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> 系	40	60	11.4	332	緻密

【 0 0 5 8 】

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 比較的高いQと比較的高い比誘電率が得られ、そのような特性が要求される用途（例えばストリップラインや、インピーダンスの整合回路、遅延回路、アンテナ等の電子部品）に用いられ、その要求特性に応じた対応が可能である、緻密な複合誘電体を提供する。

【解決手段】 樹脂中にセラミクスが分散した複合誘電体において、  
前記樹脂がポリビニルベンジルエーテル化合物から得られたものであり、  
前記ポリビニルベンジルエーテル化合物と前記セラミクスの粉末とが、その両者の合計量を100 vol%としたとき、前記セラミクスの粉末の含有量が10 vol%以上70 vol%未満となる混合割合であり、

500 MHz以上のいずれかの周波数でのQが250以上で、かつ比誘電率が3以上である複合誘電体。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	平成 1 1 年 特許願 第 3 7 3 8 0 4 号
受付番号	5 9 9 0 1 2 8 2 5 2 2
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 2 年 1 月 5 日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成11年12月28日
-------	-------------



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 3 0 6 7 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 3 0 日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都中央区日本橋 1 丁目 1 3 番 1 号  
氏 名 ティーディーケー株式会社

【表 2】

試料 No.	セラミックス粉末	セラミックス粉末量 (vol%)	ビニルベンジル エーテル量(vol%)	比誘電率	Q	緻密さ
26.	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -BaO-Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> 系	50	50	14.9	381	緻密
27.	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -BaO-Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> 系	60	40	19.6	408	緻密
28.	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -BaO-Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> 系	65	35	17.7	334	緻密
29. (比較例)	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -BaO-Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> 系	70	30	16.9	263	緻密ではない
30.	CaTiO <sub>3</sub>	10	90	4.1	253	緻密
31.	CaTiO <sub>3</sub>	20	80	6.3	260	緻密
32.	CaTiO <sub>3</sub>	30	70	9.1	269	緻密
33.	CaTiO <sub>3</sub>	40	60	13.7	278	緻密
34.	CaTiO <sub>3</sub>	50	50	19.2	279	緻密
35.	CaTiO <sub>3</sub>	60	40	28.7	261	緻密
36.	CaTiO <sub>3</sub>	65	35	25.8	251	緻密
37. (比較例)	CaTiO <sub>3</sub>	70	30	24.4	198	緻密ではない
38.	SrTiO <sub>3</sub>	10	90	4.1	255	緻密
39.	SrTiO <sub>3</sub>	20	80	6.5	256	緻密
40.	SrTiO <sub>3</sub>	30	70	9.4	260	緻密
41.	SrTiO <sub>3</sub>	40	60	14.1	263	緻密
42.	SrTiO <sub>3</sub>	50	50	19.5	265	緻密
43.	SrTiO <sub>3</sub>	60	40	31.9	268	緻密
44.	SrTiO <sub>3</sub>	65	35	36.0	254	緻密
45. (比較例)	SrTiO <sub>3</sub>	70	30	31.7	188	緻密ではない

【0059】

実施例 2

実施例 1 と同じポリビニルベンジルエーテル化合物と実施例 1 と同じセラミックス粉末を以下のように組み合わせて、実施例 1 と同様にして組成物を得た。

【0060】

$\text{Ba}_2(\text{Ti}, \text{Sn})_9\text{O}_{20}$ 系のセラミクス粉末(60vol%)-ポリビニルベンジルエーテル化合物(40vol%) [実施例 1 の試料No.17の組成と同じ]

$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-BaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 系のセラミクス粉末(60vol%)-ポリビニルベンジルエーテル化合物(40vol%) [実施例 1 の試料No.27の組成と同じ]

$\text{SrTiO}_3$ のセラミクス粉末(60vol%)-ポリビニルベンジルエーテル化合物(40vol%) [実施例 1 の試料No.43の組成と同じ]

#### 【 0 0 6 1 】

これらの試料について、0. 0 1 ~ 1 0 GHzの周波数で測定した比誘電率を図 1 に示す。また、1 ~ 1 0 GHzの周波数におけるQを図 2 に示す。なお、測定は実施例 1 と同様としたが、1 0 0 MHz(0.1GHz)以下の周波数での比誘電率の測定はインピーダンスアナライザ(ヒューレットパカード(株)製 4291A)を用いて行った。この1 0 0 MHz以下の周波数での測定用試料は、上記組成の混合粉末を1 0 0 ~ 1 5 0 °Cで板状にプレス成形し、これにCu箔(1 8 μm 厚)を両面につけて1 0 0 ~ 2 0 0 °Cでプレスしながら硬化させ、これを5 mm角に切断したものである。

#### 【 0 0 6 2 】

図 1、図 2 より、1 GHz以上の高周波数帯域においても、比較的高い比誘電率と比較的高いQを示すことがわかる。また、特性に応じ、組成を選択することができるともわかる。

#### 【 0 0 6 3 】

##### 【発明の効果】

本発明によれば、比較的高いQと比較的高い比誘電率をもち、緻密な複合誘電体が得られる。また、要求される用途に応じた特性を得ることも可能である。

##### 【図面の簡単な説明】

##### 【図 1】

本発明の複合誘電体の比誘電率の周波数特性を示すグラフである。

##### 【図 2】

本発明の複合誘電体のQの周波数特性を示すグラフである。

日本国特許庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

1999年12月28日

出願番号  
Application Number:

平成11年特許願第373805号

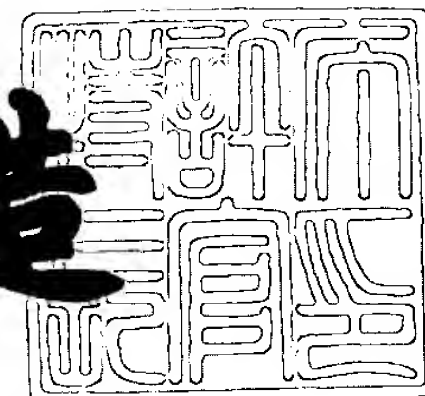
出願人  
Applicant(s):

ティーディーケー株式会社

2000年 8月18日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3066421

【書類名】 特許願

【整理番号】 11P342

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C07C 43/215

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケ  
                                 ィ株式会社内

    【氏名】 大川 博茂

【特許出願人】

    【識別番号】 000003067

    【氏名又は名称】 ティーディーケィ株式会社

    【代表者】 澤部 肇

【代理人】

    【識別番号】 100082865

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 石井 陽一

    【電話番号】 3839-0367

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 007146

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 複合誘電体

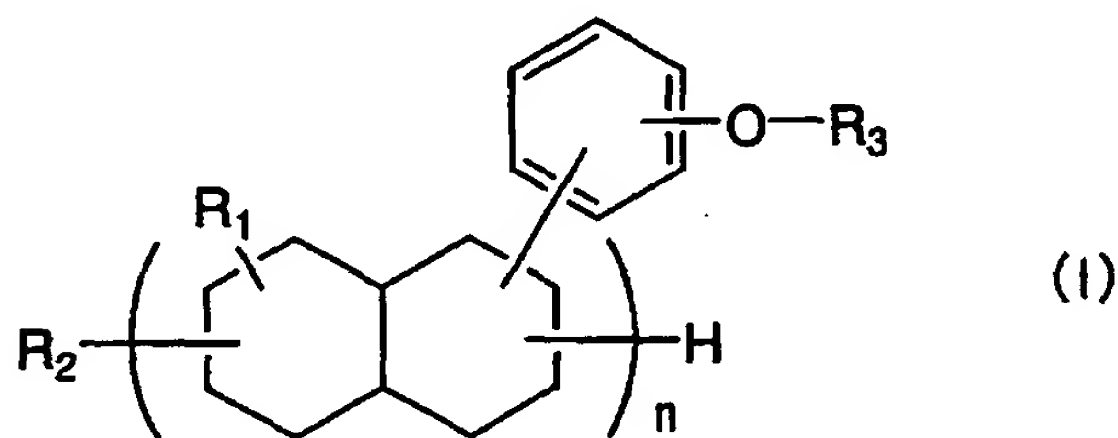
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 樹脂中にセラミクスが分散した複合誘電体において、  
前記樹脂がポリビニルベンジルエーテル化合物から得られたものであり、  
前記セラミクスが  $BaTiO_3$  系、 $(Ba, Pb)TiO_3$  系、 $Ba(Ti, Zr)O_3$  系、および  $(Ba, Sr)TiO_3$  系から少なくとも選ばれる組成を主成分とするセラミクスの 1 種以上であり、  
前記ポリビニルベンジルエーテル化合物と前記セラミクスの粉末とが、その両者の合計量を 100 vol% としたとき、前記セラミクスの粉末の含有量が 30 vol% 以上 70 vol% 未満となる混合割合であり、  
10 MHz 以上の高周波数帯域での比誘電率が 10 以上である複合誘電体。

【請求項 2】 ポリビニルベンジルエーテル化合物とセラミクスとの前記混合物を硬化して得られた請求項 1 の複合誘電体。

【請求項 3】 ポリビニルベンジルエーテル化合物が下記式 (1) で表される請求項 1 または 2 の複合誘電体。

【化 1】



[式 (1) 中、 $R_1$  はメチル基またはエチル基を表し、 $R_2$  は水素原子または炭素数 1 ～ 10 の炭化水素基を表し、 $R_3$  は水素原子またはビニルベンジル基（ただし、水素原子とビニルベンジル基とのモル比は 60 : 40 ～ 0 : 100）を表し、 $n$  は 2 ～ 4 の数である。]

【請求項 4】 分散させるセラミクスの 100 kHz ～ 10 MHz のいずれかの周波数での比誘電率が 90 ～ 100000 である請求項 1 ～ 3 のいずれかの複合誘電体。

電体。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明はコンデンサーを内蔵した回路基板および複合部品やコンデンサーといった電子部品に用いられる高い誘電率をもつ複合誘電体に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

近年、通信情報の急増に伴い、通信機の小型化、軽量化、高速化が強く望まれており、これに対応できる低誘電性電気絶縁材料が要求されている。特に自動車電話、デジタル携帯電話等の携帯移動体通信、衛星通信に使用される電波の周波数帯域はメガからギガHz帯の高周波帯域のものが使用されている。これらの通信手段として、使用される通信機器の急速な発展の中で、筐体および基板、電子素子の小型高密度実装化等が図られている。

【0 0 0 3】

大容量のコンデンサーを得るには、一般的に、対向電極の面積を広くすることや、層数を多くすることや、層間を薄くする必要があり、そのために基板や部品サイズが大きくなったり、厚くなったりしてしまう。

【0 0 0 4】

そして、こうしたコンデンサーにおいて、小型化を図るためには、誘電率の大きい材料を用いる必要がある。

【0 0 0 5】

このような誘電体材料として、例えば、特開平9-31006号公報には、特定構造のポリビニルベンジルエーテル化合物の硬化物を用いることが提案されているが、高周波数帯域において高誘電率を達成するには不十分であり、その要求特性を満たす材料の開発が必要であった。

【0 0 0 6】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、大きな比誘電率を得ることが可能であり、こうした大きな比

誘電率をよする用途、例えばコンデンサーを内蔵した回路基板および複合部品やコンデンサー等といった電子部品に用いられ、その要求特性に応じた対応が可能である、緻密な複合誘電体を提供することである。

【0 0 0 7】

【課題を解決するための手段】

このような目的は、下記の本発明によって達成される。

(1) 樹脂中にセラミクスが分散した複合誘電体において、  
前記樹脂がポリビニルベンジルエーテル化合物から得られたものであり、  
前記セラミクスが  $BaTiO_3$  系、 $(Ba, Pb)TiO_3$  系、 $Ba(Ti, Zr)O_3$  系、および  $(Ba, Sr)TiO_3$  系から少なくとも選ばれる組成を主成分とするセラミクスの1種以上であり、

前記ポリビニルベンジルエーテル化合物と前記セラミクスの粉末とが、その両者の合計量を 100 vol% としたとき、前記セラミクスの粉末の含有量が 30 vol% 以上 70 vol% 未満となる混合割合であり、

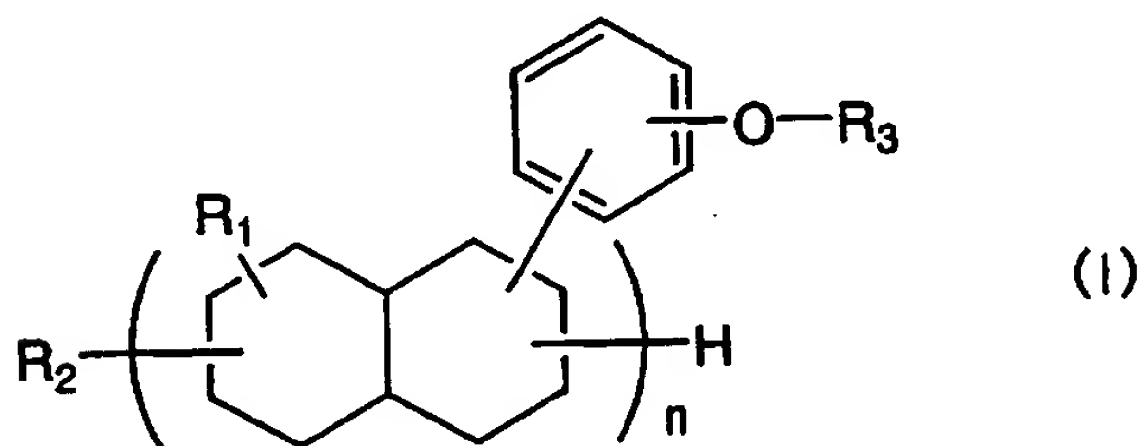
10 MHz 以上の高周波数帯域での比誘電率が 10 以上である複合誘電体。

(2) ポリビニルベンジルエーテル化合物とセラミクスとの前記混合物を硬化して得られた上記 (1) の複合誘電体。

(3) ポリビニルベンジルエーテル化合物が下記式 (1) で表される上記 (1) または (2) の複合誘電体。

【0 0 0 8】

【化 2】



【0 0 0 9】

[式 (1) 中、 $R_1$  はメチル基またはエチル基を表し、 $R_2$  は水素原子または炭素



数 1 ~ 1 0 の炭化水素基を表し、 $R_3$ は水素原子またはビニルベンジル基（ただし、水素原子とビニルベンジル基とのモル比は 6 0 : 4 0 ~ 0 : 1 0 0）を表し、 $n$ は 2 ~ 4 の数である。]

(4) 分散させるセラミックスの 1 0 0 kHz ~ 1 0 MHz のいずれかの周波数での比誘電率が 9 0 ~ 1 0 0 0 0 0 である上記 (1) ~ (3) のいずれかの複合誘電体。

#### 【0 0 1 0】

なお、特開平 9 - 3 1 0 0 6 号公報には、ポリビニルベンジルエーテル化合物を、他の種々の充填剤や強化繊維を配合し、成形材料や複合材料とすることができる旨の記載があり、充填剤としてチタン酸バリウムウイスキーなども挙げられているが、その配合量については全く示されていない。

#### 【0 0 1 1】

#### 【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

#### 【0 0 1 2】

本発明の複合誘電体は、ポリビニルベンジルエーテル化合物から得られた樹脂中にセラミックスを分散させたものであり、1 0 MHz 以上、好ましくは 1 0 0 MHz ~ 1 0 GHz の高周波数帯域での比誘電率  $\epsilon$  が 1 0 以上、好ましくは 1 0 ~ 5 0 である。

#### 【0 0 1 3】

このように、高周波数帯域で、高い  $\epsilon$  を示すため、こうした特性が要求される用途（例えばコンデンサーを内蔵した回路基板および複合部品やコンデンサー等といった電子部品）に適し、部品等の小型化が可能になる。

#### 【0 0 1 4】

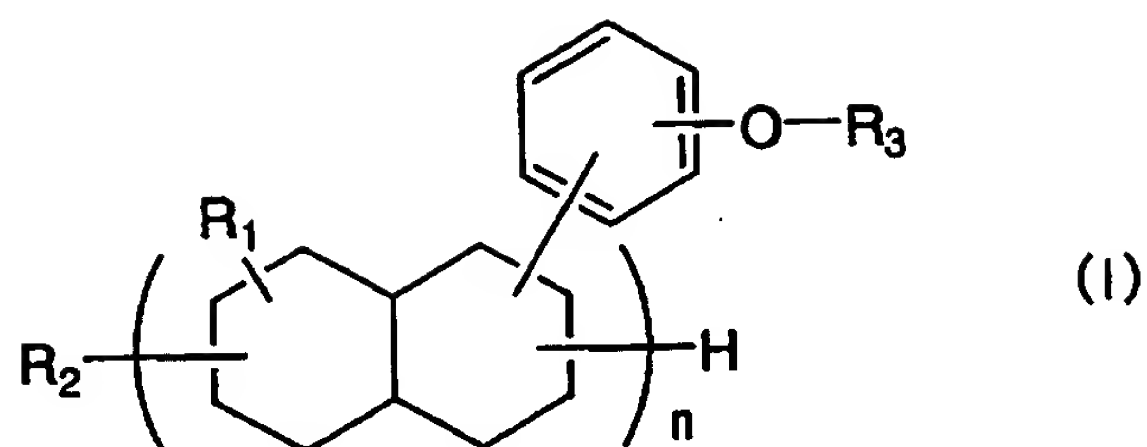
また、分散させるセラミックスの種類や量を適宜変えることで、目的・用途に応じた特性をもつ複合誘電体を得られる。

#### 【0 0 1 5】

本発明に用いるポリビニルベンジルエーテル化合物としては、式 (1) で表されるものが好ましい。

【0 0 1 6】

【化 3】



【0 0 1 7】

式 (1) 中、 $R_1$  はメチル基またはエチル基を表す。

【0 0 1 8】

$R_2$  は水素原子または炭素数 1 ～ 1 0 の炭化水素基を表す。 $R_2$  で表される炭化水素基は、各々置換基を有していてもよいアルキル基、アラルキル基、アリール基、等である。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等であり、アラルキル基としてはベンジル基等であり、アリール基としてはフェニル基等である。

【0 0 1 9】

$R_3$  は水素原子またはビニルベンジル基を表し、水素原子は式 (1) の化合物を合成する場合の出発化合物に由来するものであり、水素原子とビニルベンジル基とのモル比は 6 0 : 4 0 ～ 0 : 1 0 0 が好ましく、より好ましくは 4 0 : 6 0 ～ 0 : 1 0 0 である。

【0 0 2 0】

$n$  は 2 ～ 4 の数である。

【0 0 2 1】

なお、 $R_3$  の水素原子とビニルベンジル基とのモル比を上記範囲とすることにより、誘電体を得る際の硬化反応を十分に進行させることができ、また十分な誘電特性を得ることができる。これに対し、 $R_3$  が水素原子である未反応物が多くなると硬化反応が十分に進行しなくなり、十分な誘電特性が得られなくなる。

【0 0 2 2】

式(1)で表される化合物の具体例を $R_1$ 等の組合せで以下に示すが、これらに限定されるものではない。

【0023】

【化4】

化合物 No.	$R_1$	$R_2$	$R_3$	n
			H:ビニルベンジル(モル比)	
1	メチル	ベンジル	0:100	3
2	メチル	ベンジル	5:95	3
3	メチル	ベンジル	60:40	3
4	メチル	ベンジル	40:60	3
5	メチル	ベンジル	20:80	3

【0024】

式(1)で表される化合物は、式(1)において $R_3=H$ であるポリフェノールと、ビニルベンジルハライドとを反応させることにより得られる。この詳細については、特開平9-31006号公報の記載を参照することができる。

【0025】

本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物は単独で使用しても2種類以上を併用してもよい。

【0026】

本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物は、そのみを樹脂材料として重合して用いてもよく、他のモノマーと共重合させて用いてもよく、さらには、他の樹脂と組み合わせて使用することができる。

【0027】

共重合可能なモノマーとしては、例えばスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、ジビニルベンジルエーテル、アリルフェノール、アリルオキシベンゼン、ジアリルフタレート、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、ビニルピロリドン等が挙げられる。これらのモノマーの配合割合は、ポリビニルベンジルエーテル化合物に対して、2～50質量%程度である。

【0028】

また、組み合わせて使用することが可能な樹脂としては、例えばビニルエステ

ル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、マレイミド樹脂、ポリフェノールのポリシアナート樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ビニルベンジル化合物等の熱硬化性樹脂や、例えばポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホン、ポリアセタール、ジシクロペンタジエン系樹脂等の熱可塑性樹脂がある。その配合割合は、本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物に対して5～90質量%程度である。中でも好ましくは、ビニルエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、マレイミド樹脂、ポリフェノールのポリシアナート樹脂、エポキシ樹脂およびこれらの混合物からなる群から選ばれる少なくとも1種である。

## 【0029】

本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物自体、あるいはこの化合物と他のモノマーまたは熱硬化性樹脂とを含有してなる硬化性樹脂組成物の重合および硬化は、公知の方法で行うことができる。硬化は、硬化剤の存在下または不存在下のいずれでも可能である。硬化剤としては、例えば過酸化ベンゾイル、メチルエチルケトンパーオキシド、ジクミルパーオキシド、t-ブチルパーベンゾエート等の公知のラジカル重合開始剤を使用することができる。使用量は、ポリビニルベンジルエーテル化合物100質量部に対して0～10質量部である。

## 【0030】

硬化温度は、硬化剤の使用の有無および硬化剤の種類によっても異なるが、十分に硬化させるためには、20～250℃、好ましくは50～250℃である。

## 【0031】

また、硬化の調整のために、ハイドロキノン、ベンゾキノン、銅塩等を配合してもよい。

## 【0032】

本発明に用いるセラミクス粉末は高い比誘電率を持つことを必要とする。

## 【0033】

比誘電率が、100kHz以上のいずれかの周波数で、好ましくはおよそ90以上のセラミクス粉末をポリビニルベンジルエーテル化合物から得られる樹脂中に分散させることで、より高い比誘電率の複合誘電体を得ることが可能である。

## 【0034】

本発明に用いるセラミクス粉末は、上述のように、高い比誘電率を持つ粉末であればよく、2種類以上用いてもよいが、以下の組成を主成分とする誘電体の粉末から選択される。併せて100kHz～10MHzのいずれかの周波数における比誘電率 $\epsilon$ を示す。

【0035】

BaTiO<sub>3</sub>系 [ $\epsilon$  =1500]、(Ba,Pb)TiO<sub>3</sub>系 [ $\epsilon$  =6000]、Ba(Ti,Zr)O<sub>3</sub>系 [ $\epsilon$  =9000]、(Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>系 [ $\epsilon$  =7000]。

【0036】

好ましくは、以下の組成を主成分とする誘電体の粉末から選択される。

【0037】

BaTiO<sub>3</sub>系、Ba(Ti,Zr)O<sub>3</sub>系。

【0038】

セラミクス粉末は単結晶や多結晶の粉末でもよい。

【0039】

また、副成分としてMn酸化物、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SiO<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ガラス等を含有してもよい。さらに、セラミクス粉末は、入手しやすい既存の誘電体材料を用いてもよい。例えば、廃棄セラミクスや、セラミクスクонденサー用の焼結前の粉末などである。これらにはQや、焼結性向上、温特改善などといった目的で副成分としてMg、Ca、Sr、Ba等のアルカリ土類金属の酸化物やMn、Co、Ni等の遷移金属の酸化物や、Nb、V、Mo、W等の酸化物のドナーやY、Sc、La等の希土類元素の酸化物や、SiO<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ガラスなどが含まれている場合がある。

【0040】

また、本発明に用いるセラミクス粉末は、100kHz以上、好ましくは100kHz～10MHzのいずれかの周波数で比誘電率が90以上であることが好ましく、より好ましくは90～100000である。

【0041】

なお、誘電率が高く誘電損失の大きなセラミクスの比誘電率を高周波で測定するのは非常に難しいため、コンデンサーで測定する従来の周波数での値を用いている。

【 0 0 4 2 】

セラミクス粉末の粒径は、樹脂との混練性等を考えると、平均粒径 0. 2 ~ 1 0 0  $\mu\text{m}$  程度が好ましい。粒径が小さくなると、樹脂との混練がしにくくなる。また、粒径が大きくなると、不均一となり、均一な分散を行うことができず、粉末の含有量が多い組成の成形の際に、緻密な成形体を得られない。

【 0 0 4 3 】

本発明の複合誘電体は、ポリビニルベンジルエーテル化合物から得られる樹脂とセラミクスとを主成分とするものであるが、ポリビニルベンジルエーテル化合物とセラミクス粉末との合計量を 1 0 0 vol%としたとき、セラミクス粉末の含有量は 3 0 vol%以上 7 0 vol%未満であり、好ましくは 4 0 vol%以上 6 0 vol%以下の範囲である。

【 0 0 4 4 】

セラミクス粉末が 7 0 vol%以上であると、プレス成形の際、流動性が非常に悪くなり、緻密な成形物を得られなくなる。その結果、水等の侵入が容易になり電気特性の劣化につながる。また、比誘電率の低下がみられる。一方、セラミクス粉末の量が 3 0 vol%未満であると、誘電率の高いセラミクス粉末を含有する効果があまりみられない。

【 0 0 4 5 】

本発明の複合誘電体は各成分を上記の範囲内で適宜設定することにより、大きな比誘電率を得ることが可能となる。

【 0 0 4 6 】

本発明の複合誘電体は以下のような製造方法に従うことが好ましい。

【 0 0 4 7 】

まず、セラミクス粉末とポリビニルベンジルエーテル化合物を所定量ずつ調合して混合する。なお、混合は、例えば、乾式混合によっても行えるが、ボールミル、攪拌機等でトルエン、キシレン等の有機溶剤中で十分に混合するのが望ましい。

【 0 0 4 8 】

このスラリーを 9 0 ~ 1 2 0  $^{\circ}\text{C}$ で乾燥し、ポリビニルベンジルエーテル化合物

とセラミクス粉末の固まりを得る。この固まりを粉砕してポリビニルベンジルエーテル化合物とセラミクスの混合粉末を得る。スラリーから混合粉末にする方法は、スプレードライヤー等の顆粒製造装置を用いてもよい。

【0049】

混合粉末の平均粒径は50～1000 $\mu$ m程度とすればよい。

【0050】

次に、この混合粉末を100～150℃で所望の形状にプレス成形し、この成形物を100～200℃、30～180分硬化させる。また必要に応じてステップキュアしてもよい。この硬化に際しては、前述の硬化剤等の添加剤を存在させてもよい。

【0051】

なお、電極の形成は、Cu等の金属箔で粉末を挟んでプレスしながら硬化させて行うことや、完全硬化する前の段階で片面もしくは両面にCu箔等の金属箔を張り付け、プレスしながら硬化させて行うことや、プレスで金属箔をつけて仮硬化させた後、別に熱処理によって硬化を進めて行うことや、成形物を硬化させた後、金属の蒸着やスパッタ、無電解めっきや（樹脂）電極等の塗布により行うことができる。

【0052】

本発明の複合誘電体は、上述のように、セラミクス粉末を、ポリビニルベンジルエーテル化合物の重合ないし硬化前に混合することが好ましいが、場合によっては、重合ないし硬化後に混合してもよい。ただし、完全に硬化した後におけるセラミクス粉末の混合は望ましくない。

【0053】

【実施例】

以下、本発明を実施例によって具体的に説明する。

実施例 1

まず、セラミクス粉末とポリビニルベンジルエーテル化合物を表1に示す組成になるように調合してトルエン中で十分に混合し、これを90～120℃で約2h乾燥させた。次に、これを粉砕して、セラミクスとポリビニルベンジルエーテ

ル化合物の混合粉末を得た。この混合粉末の平均粒径は  $50 \sim 1000 \mu\text{m}$  であった。この粉末を  $6.5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$  の金型に入れて、 $120 \sim 200^\circ\text{C}$  で  $2 \text{ h}$  硬化させて、目的の組成物を得た。

【0054】

なお、セラミクス粉末は、 $\text{BaTiO}_3$  (平均粒径  $0.5 \mu\text{m}$ )、 $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$  系 (平均粒径  $5 \mu\text{m}$ ) を用いた。

【0055】

ポリビニルベンジルエーテル化合物は、式 (1) において、 $R_1$  がメチル基、 $R_2$  がベンジル基、 $R_3$  の水素原子とビニルベンジル基とのモル比が、水素原子：ビニルベンジル基 =  $0 : 100$ 、 $n = 3$  のものである。

【0056】

次に、上記の各組成物について、約  $1.0 \text{ mm}$  角の棒状試料 (約  $6.5 \text{ mm}$  長さ) を作製し、比誘電率 ( $2 \text{ GHz}$ ) を空洞共振器摂動法により測定 (ヒューレットパカード (株) 製 83620A、8757C を使用) した。

【0057】

また、緻密さは成形物の表面に水を数滴落として約 1 分で内部に浸透するかどうかにより評価し、浸透しにくいものをより緻密であると評価した。

【0058】

結果を表 1 に示す。

【0059】



【表 1】

試料 No.	セラミクス粉末	セラミクス粉末量 (vol%)	ポリビニル I-テル量(vol%)	比誘電率	緻密さ
1. (比較例)	なし	—	100	2.5	緻密
2.	BaTiO <sub>3</sub>	30	70	10.4	緻密
3.	BaTiO <sub>3</sub>	40	60	15.0	緻密
4.	BaTiO <sub>3</sub>	45	55	16.6	緻密
5.	BaTiO <sub>3</sub>	50	50	20.5	緻密
6.	BaTiO <sub>3</sub>	60	40	35.1	緻密
7.	BaTiO <sub>3</sub>	65	35	47.0	緻密
8. (比較例)	BaTiO <sub>3</sub>	70	30	測定不可能	緻密ではない
9.	Ba(Ti,Zr)O <sub>3</sub> 系	30	70	11.2	緻密
10.	Ba(Ti,Zr)O <sub>3</sub> 系	40	60	16.0	緻密
11.	Ba(Ti,Zr)O <sub>3</sub> 系	45	55	19.0	緻密
12.	Ba(Ti,Zr)O <sub>3</sub> 系	50	50	22.5	緻密
13.	Ba(Ti,Zr)O <sub>3</sub> 系	60	40	39.2	緻密
14.	Ba(Ti,Zr)O <sub>3</sub> 系	65	35	48.7	緻密
15. (比較例)	Ba(Ti,Zr)O <sub>3</sub> 系	70	30	42.2	緻密ではない

## 【0060】

## 実施例 2

実施例 1 と同じポリビニルベンジルエーテル化合物と実施例 1 と同じセラミクス粉末を以下のように組み合わせて、実施例 1 と同様にして組成物を得た。

## 【0061】

Ba(TiZr)O<sub>3</sub>系のセラミクス粉末(60vol%)-ポリビニルベンジルエーテル化合物(40vol%) [実施例 1 の試料No.13の組成と同じ]

BaTiO<sub>3</sub>のセラミクス粉末(60vol%)-ポリビニルベンジルエーテル化合物(40vol%) [実施例 1 の試料No. 6 の組成と同じ]

## 【0062】

これらの試料について、0.01～10GHzの周波数で測定した比誘電率を図1に示す。なお、測定は実施例 1 と同様としたが、100MHz (0.1GHz) 以下の周波数での測定はインピーダンスアナライザ (ヒューレットパカード (株) 製 4291A) を用いて行った。この100MHz以下の周波数での測定用試料は、上記組成の混合粉末を100～150℃で板状にプレス成形し、これにCu箔 (18μm 厚) を両面につけて100～200℃でプレスしながら硬化させ、これを5mm角に切断したものである。

【 0 0 6 3 】

図 1 より、1 GHz 以上の高周波数帯域においても、高い比誘電率を示すことがわかる。また、特性に応じ、組成を選択することができることもわかる。

【 0 0 6 4 】

【発明の効果】

本発明によれば、高い比誘電率をもち、緻密な複合誘電体が得られる。また、要求される用途に応じた特性を得ることも可能である。

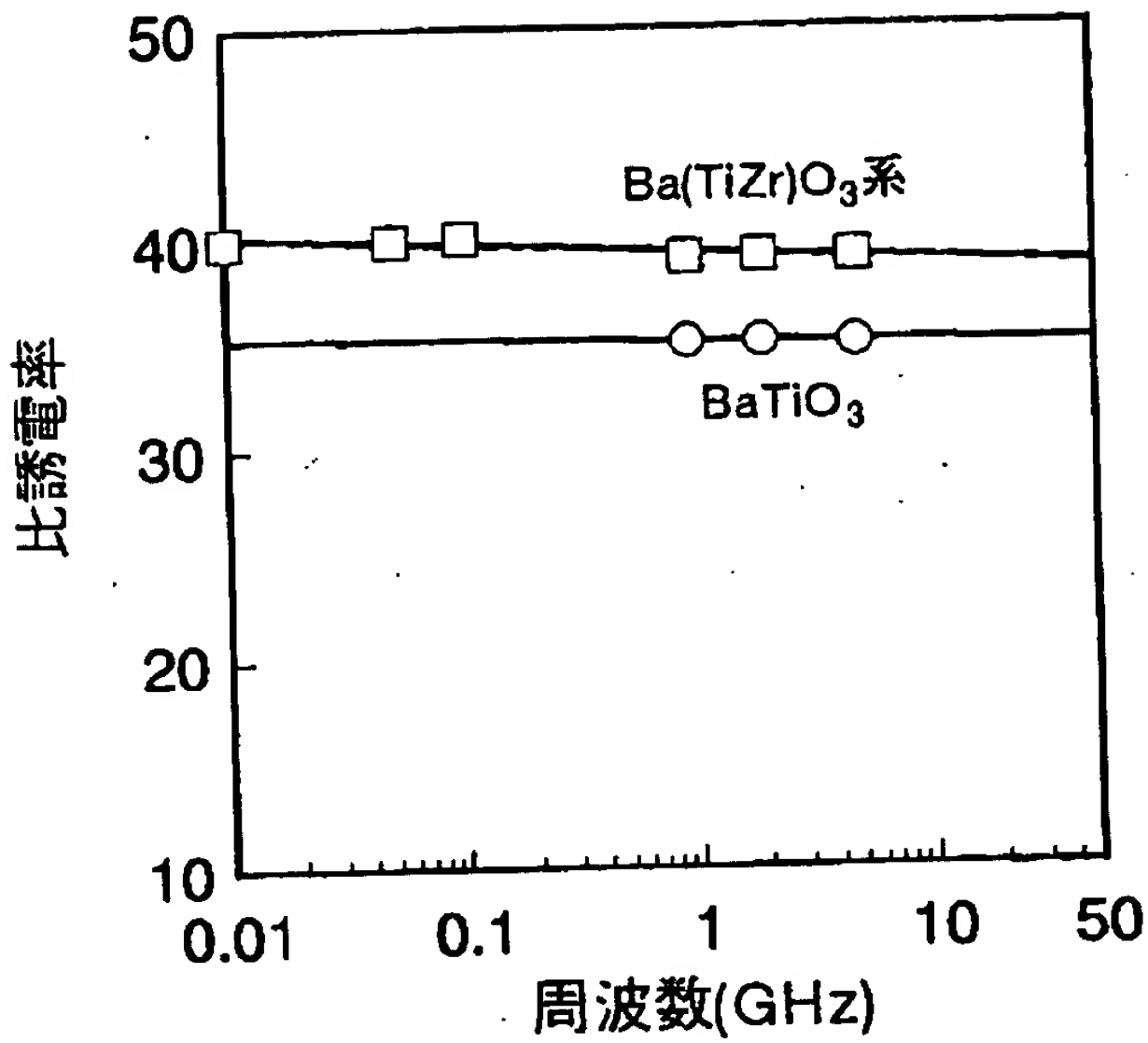
【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の複合誘電体の比誘電率の周波数特性を示すグラフである。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 大きな比誘電率を得ることが可能であり、こうした大きな比誘電率をようする用途、例えばコンデンサーを内蔵した回路基板および複合部品やコンデンサー等といった電子部品に用いられ、その要求特性に応じた対応が可能である、緻密な複合誘電体を提供する。

【解決手段】 樹脂中にセラミクスが分散した複合誘電体において、  
前記樹脂がポリビニルベンジルエーテル化合物から得られたものであり、  
前記セラミクスが  $BaTiO_3$  系、 $(Ba, Pb)TiO_3$  系、 $Ba(Ti, Zr)O_3$ 、および  $(Ba, Sr)TiO_3$  系から少なくとも選ばれる組成を主成分とするセラミクスの 1 種以上であり、  
前記ポリビニルベンジルエーテル化合物と前記セラミクスの粉末とが、その両者の合計量を 100 vol% としたとき、前記セラミクスの粉末の含有量が 30 vol% 以上 70 vol% 未満となる混合割合であり、

10 MHz 以上の高周波数帯域での比誘電率が 10 以上である複合誘電体。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	平成 1 1 年	特許願	第 3 7 3 8 0 5 号
受付番号	5 9 9 0 1 2 8 2 5 2 8		
書類名	特許願		
担当官	第六担当上席	0 0 9 5	
作成日	平成 1 2 年	1 月	5 日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成11年12月28日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 3 0 6 7]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都中央区日本橋 1 丁目 1 3 番 1 号

氏 名 ティーディーケー株式会社

日本国特許庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

F066065

井

JC862 U.S. PTO  
09/748261



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。  
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

1999年12月28日

出願番号  
Application Number:

平成11年特許願第373806号

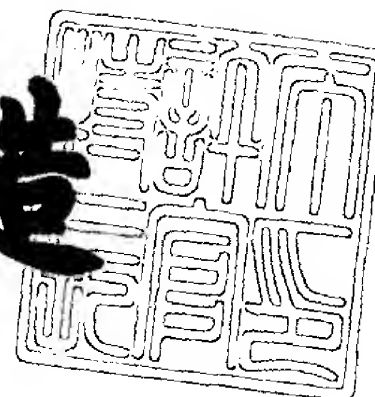
出願人  
Applicant(s):

ティーディーケー株式会社

2000年 8月18日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3066423

【書類名】 特許願  
【整理番号】 11P343  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 H01B 3/30  
H05K 1/03  
B32B 27/30  
C07C 43/215

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケ  
イ株式会社内

【氏名】 佐々木 正美

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケ  
イ株式会社内

【氏名】 大川 博茂

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケ  
イ株式会社内

【氏名】 川畑 賢一

【特許出願人】

【識別番号】 000003067

【氏名又は名称】 ティーディーケイ株式会社

【代表者】 澤部 肇

【代理人】

【識別番号】 100082865

【弁理士】

【氏名又は名称】 石井 陽一

【電話番号】 3839-0367



【手数料の表示】

【予納台帳番号】 007146

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 複合誘電体基板、ならびにプリプレグ、金属箔塗工物および成形物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 樹脂中に誘電体セラミックス粉末を分散させた複合誘電体基板において、

前記樹脂がポリビニルベンジルエーテル化合物から得られたものであり、

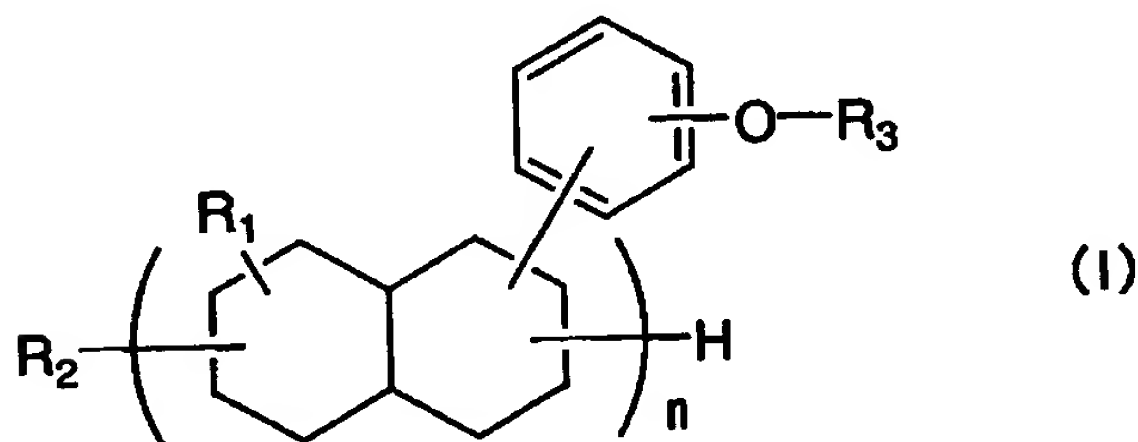
前記誘電体とセラミックス粉末と前記ポリビニルベンジルエーテル化合物とが、その合計量を 1 0 0 vol%としたとき、前記誘電体セラミックス粉末の含有量が 1 0 ~ 6 5 vol%となる混合割合であり、

1 0 0 MHz以上の高周波領域で用いられる複合誘電体基板。

【請求項 2】 ポリビニルベンジルエーテル化合物と誘電体セラミックス粉末との前記混合物を硬化し成形して得られた請求項 1 の複合誘電体基板。

【請求項 3】 ポリビニルベンジルエーテル化合物が下記式 (1) で表される請求項 1 または 2 の複合誘電体基板。

【化 1】



〔式 (1) 中、 $R_1$  はメチル基またはエチル基を表し、 $R_2$  は水素原子または炭素数 1 ~ 1 0 の炭化水素基を表し、 $R_3$  は水素原子またはビニルベンジル基（ただし、水素原子とビニルベンジル基とのモル比は 6 0 : 4 0 ~ 0 : 1 0 0）を表し、 $n$  は 2 ~ 4 の数である。〕

【請求項 4】 誘電体セラミックス粉末の平均粒子径が 0 . 5 ~ 1 0 0  $\mu m$  である請求項 1 ~ 3 のいずれかの複合誘電体基板。

【請求項 5】 ポリビニルベンジルエーテル化合物と誘電体セラミックス粉末とを溶剤に分散させたスラリーをクロス基材に塗工し、乾燥して得られるプリ

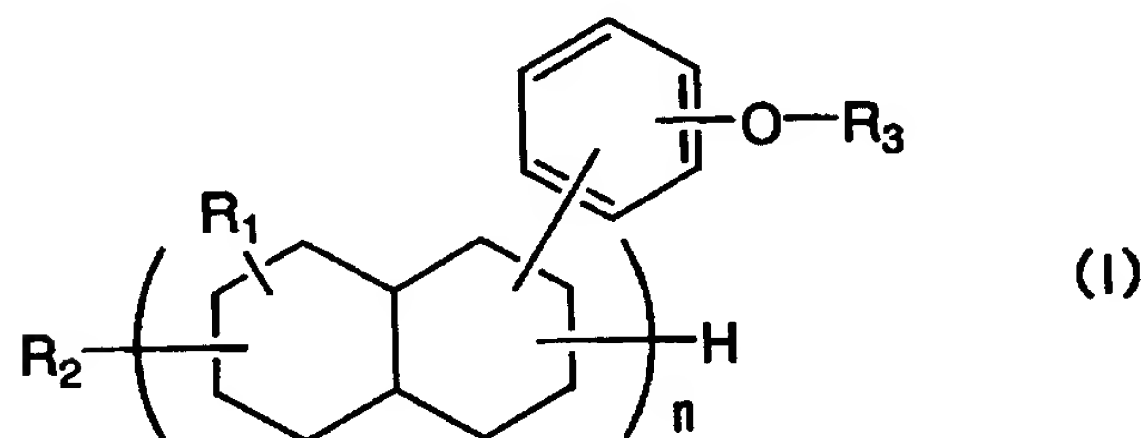
プレグであって、

前記誘電体セラミックス粉末と前記ポリビニルベンジルエーテル化合物とが、その合計量を100 vol%としたとき、前記誘電体セラミックス粉末の含有量が10～65 vol%となる混合割合であるプリプレグ。

【請求項6】 前記クロス基材がガラスクロスである請求項5のプリプレグ

【請求項 7】 ポリビニルベンジルエーテル化合物が下記式（1）で表される請求項 5 または 6 のプリプレグ。

【化 2】



〔式（１）中、 $R_1$ はメチル基またはエチル基を表し、 $R_2$ は水素原子または炭素数１～１０の炭化水素基を表し、 $R_3$ は水素原子またはビニルベンジル基（ただし、水素原子とビニルベンジル基とのモル比は６０：４０～０：１００）を表し、 $n$ は２～４の数である。〕

【請求項 8】 誘電体セラミックス粉末の平均粒子径が  $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$  である請求項 5～7 のいずれかのプリプレグ。

【請求項 9】 請求項 5～8 のいずれかのプリプレグを加熱し、加圧して得られ、100MHz以上の高周波領域で用いられる複合誘電体基板。

【請求項 10】 請求項 5～8 のいずれかのプリプレグを金属箔間にはさんで加熱し、加圧して得られる両面金属張りした複合誘電体基板。

【請求項 11】 ポリビニルベンジルエーテル化合物と誘電体セラミックス粉末とを溶剤に分散させたスラリーを金属箔上に塗工し、乾燥して得られた金属箔塗工物でクロス基材の両面を、塗工面とクロス基材とが接するように挟持した状態で加熱し加圧して得られる両面金属張りした複合誘電体基板であって、

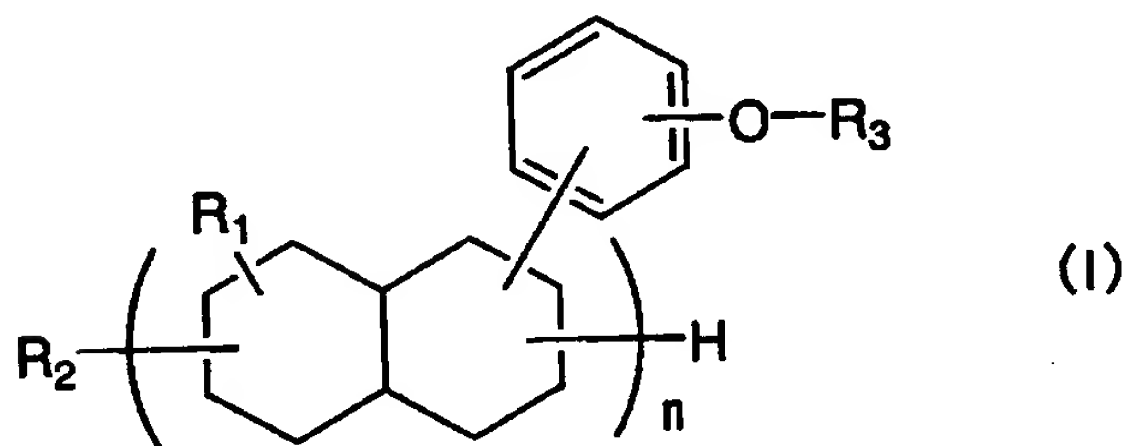
前記誘電体セラミックス粉末と前記ポリビニルベンジルエーテル化合物とが、

その合計量を 1 0 0 vol%としたとき、前記誘電体セラミックス粉末の含有量が 1 0 ~ 6 5 vol%となる混合割合である複合誘電体基板。

【請求項 1 2】 前記クロス基材がガラスクロスである請求項 1 1 のプリプレグ。

【請求項 1 3】 ポリビニルベンジルエーテル化合物が下記式 (1) で表される請求項 1 1 または 1 2 の複合誘電体基板。

【化 3】



〔式 (1) 中、 $R_1$  はメチル基またはエチル基を表し、 $R_2$  は水素原子または炭素数 1 ~ 1 0 の炭化水素基を表し、 $R_3$  は水素原子またはビニルベンジル基（ただし、水素原子とビニルベンジル基とのモル比は 6 0 : 4 0 ~ 0 : 1 0 0）を表し、 $n$  は 2 ~ 4 の数である。〕

【請求項 1 4】 誘電体セラミックス粉末の平均粒子径が 0. 5 ~ 1 0 0  $\mu$ m である請求項 1 1 ~ 1 3 のいずれかの複合誘電体基板。

【請求項 1 5】 請求項 1 1 ~ 1 4 のいずれかの複合誘電体基板に用いられる金属箔塗工物。

【請求項 1 6】 金属箔が銅箔である請求項 1 5 の金属箔塗工物。

【請求項 1 7】 ポリビニルベンジルエーテル化合物と誘電体セラミックス粉末とを溶剤に分散させたスラリーを乾燥し、加圧して得られる複合誘電体基板であって、

前記誘電体セラミックス粉末と前記ポリビニルベンジルエーテル化合物とが、その合計量を 1 0 0 vol%としたとき、前記誘電体セラミックス粉末の含有量が 1 0 ~ 6 5 vol%となる混合割合であり、1 0 0 MHz以上の高周波領域で用いられる複合誘電体基板。

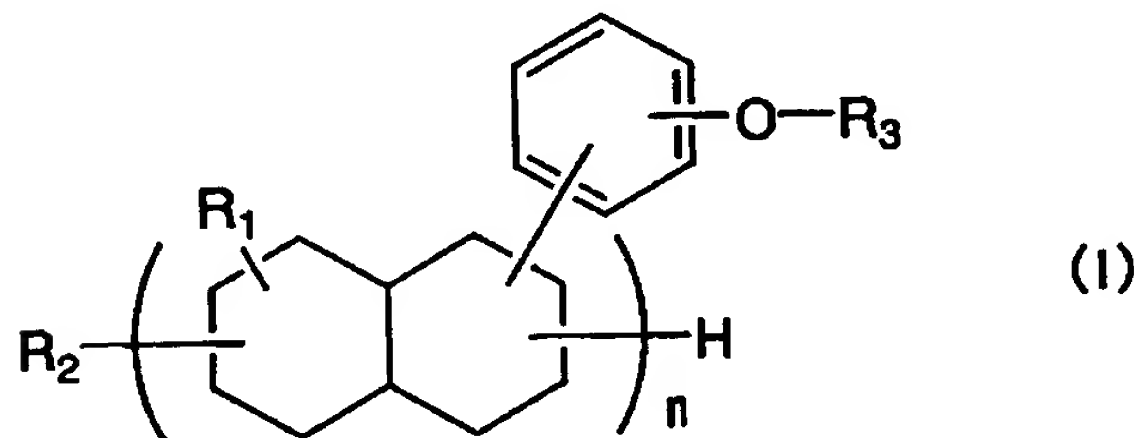
【請求項 1 8】 ポリビニルベンジルエーテル化合物と誘電体セラミックス

粉末とを溶剤に分散させたスラリーを乾燥し、成形して得られた成形物の両面を金属箔で挟持した状態で加熱し、加圧して得られる両面金属張りした複合誘電体基板であって、

前記誘電体セラミックス粉末と前記ポリビニルベンジルエーテル化合物とが、その合計量を 1 0 0 vol%としたとき、前記誘電体セラミックス粉末の含有量が 1 0 ~ 6 5 vol%となる混合割合である複合誘電体基板。

【請求項 1 9】 ポリビニルベンジルエーテル化合物が下記式 (1) で表される請求項 1 7 または 1 8 の複合誘電体基板。

【化 4】



[式 (1) 中、 $R_1$  はメチル基またはエチル基を表し、 $R_2$  は水素原子または炭素数 1 ~ 1 0 の炭化水素基を表し、 $R_3$  は水素原子またはビニルベンジル基（ただし、水素原子とビニルベンジル基とのモル比は 6 0 : 4 0 ~ 0 : 1 0 0）を表し、 $n$  は 2 ~ 4 の数である。]

【請求項 2 0】 誘電体セラミックス粉末の平均粒子径が 0. 5 ~ 1 0 0  $\mu$  m である請求項 1 7 ~ 1 9 のいずれかの複合誘電体基板。

【請求項 2 1】 請求項 1 7 ~ 2 0 のいずれかの複合誘電体基板に用いられる成形物。

【請求項 2 2】 金属箔が銅箔である請求項 1 0、1 1、1 2、1 3、1 4、1 8、1 9 または 2 0 の複合誘電体基板。

【請求項 2 3】 請求項 5、6、7 もしくは 8 のプリプレグ、請求項 1 5 もしくは 1 6 の金属箔塗工物、請求項 2 1 の成形物、または請求項 9、1 0、1 1、1 2、1 3、1 4、1 8、1 9、2 0 もしくは 2 2 の複合誘電体基板を用いて加熱し、加圧して得られる多層構成の複合誘電体基板。

【請求項 2 4】 1 0 0 MHz 以上の高周波領域で用いられる請求項 1 0、1

1、12、13、14、18、19、20、22または23の複合誘電体基板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高周波領域での使用に適し、特に誘電率と誘電正接が広範囲に制御できることから、電子部品や回路基板に用いられるのに適した複合誘電体基板に関する。さらには、こうした基板の作製に用いられるプリプレグ、銅箔等の金属箔塗工物および成形物に関する。

【0002】

【従来の技術】

高度情報化社会のなかで無線通信分野において、特に衛星放送、衛星通信、さらに移動無線等において、マイクロ波、ミリ波の高周波化が進んでいる。このため、高周波回路プリント配線板としては高速伝搬、良好な特性インピーダンス、配線板の薄型化、クロストークの減少などを目的として低誘電率配線板の開発を行ってきた。

【0003】

その一方高速コンピュータやマイクロウェーブ回路、遅延回路の形成、インピーダンスの整合、配線パターンの細密化、コンデンサ機能を持たせた基板素子の要求から高誘電率基板が必要とされている。

【0004】

従来、これらの用途に対しては積層板やプリント配線板用のエポキシ樹脂等または低誘電率樹脂であるポリフェニレンエーテル樹脂等に高誘電率のセラミックス粉末を添加し、ガラス布もしくはガラス不織布に含浸乾燥して得たプリプレグを積層成形してなる高誘電率の基板が提案されている。

【0005】

ところが、従来の積層板やプリント配線板用のエポキシ樹脂等の一般的熱硬化性樹脂に高誘電率の高周波セラミックスを添加しただけでは誘電正接が低くはならない。また、低誘電率樹脂のポリフェニレンエーテル樹脂等の樹脂に高誘電率の充填剤を添加した場合、誘電正接は低くなるが高誘電率を得るために充填剤の

添加量が増加してしまい、積層板のドリル加工性、切削加工性の低下および寸法変化が大きくなる等の問題が生じる。

【 0 0 0 6 】

一方、特開平 9 - 3 1 0 0 6 号公報には、広い周波数領域で良好で一定で、かつ温度や吸湿性に依存しにくい誘電特性を示し、さらに耐熱性にも優れるポリビニルベンジルエーテル化合物を重合ないし硬化させた樹脂が示されている。このものは、低誘電率、低誘電正接を有したものであるが、上述のとおり、高誘電率が要求される用途などがあり、こうした種々の要求特性を満たすものではない。

【 0 0 0 7 】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明はこれらの欠点を改良し、高周波領域での使用に適し、この領域で高誘電率、低誘電正接であるなど、使用目的に応じた誘電特性が得られる複合誘電体基板を提供することであり、さらには、このような複合誘電体基板の作製に用いられるプリプレグ、銅箔塗工物および成形物を提供することである。

【 0 0 0 8 】

【課題を解決するための手段】

本発明は上記の課題を解決するためになされたものであり、以下の諸事項を特徴とするものである。

【 0 0 0 9 】

(1) 樹脂中に誘電体セラミックス粉末を分散させた複合誘電体基板において、

前記樹脂がポリビニルベンジルエーテル化合物から得られたものであり、  
前記誘電体とセラミックス粉末と前記ポリビニルベンジルエーテル化合物とが、その合計量を 1 0 0 vol%としたとき、前記誘電体セラミックス粉末の含有量が 1 0 ~ 6 5 vol%となる混合割合であり、

1 0 0 MHz以上の高周波領域で用いられる複合誘電体基板。

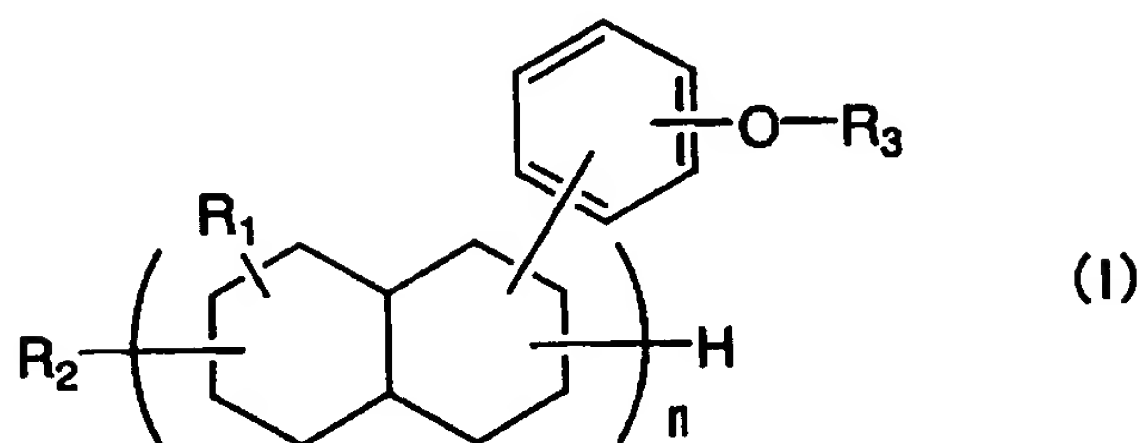
(2) ポリビニルベンジルエーテル化合物と誘電体セラミックス粉末との前記混合物を硬化し成形して得られた上記 (1) の複合誘電体基板。

(3) ポリビニルベンジルエーテル化合物が下記式 (1) で表される上記 (

1) または (2) の複合誘電体基板。

【0 0 1 0】

【化 5】



【0 0 1 1】

[式 (1) 中、 $R_1$  はメチル基またはエチル基を表し、 $R_2$  は水素原子または炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基を表し、 $R_3$  は水素原子またはビニルベンジル基（ただし、水素原子とビニルベンジル基とのモル比は 60 : 40 ~ 0 : 100）を表し、 $n$  は 2 ~ 4 の数である。]

(4) 誘電体セラミックス粉末の平均粒子径が 0.5 ~ 100  $\mu\text{m}$  である上記 (1) ~ (3) のいずれかの複合誘電体基板。

(5) ポリビニルベンジルエーテル化合物と誘電体セラミックス粉末とを溶剤に分散させたスラリーをクロス基材に塗工し、乾燥して得られるプリプレグであって、

前記誘電体セラミックス粉末と前記ポリビニルベンジルエーテル化合物とが、その合計量を 100 vol% としたとき、前記誘電体セラミックス粉末の含有量が 10 ~ 65 vol% となる混合割合であるプリプレグ。

(6) 前記クロス基材がガラスクロスである上記 (5) のプリプレグ。

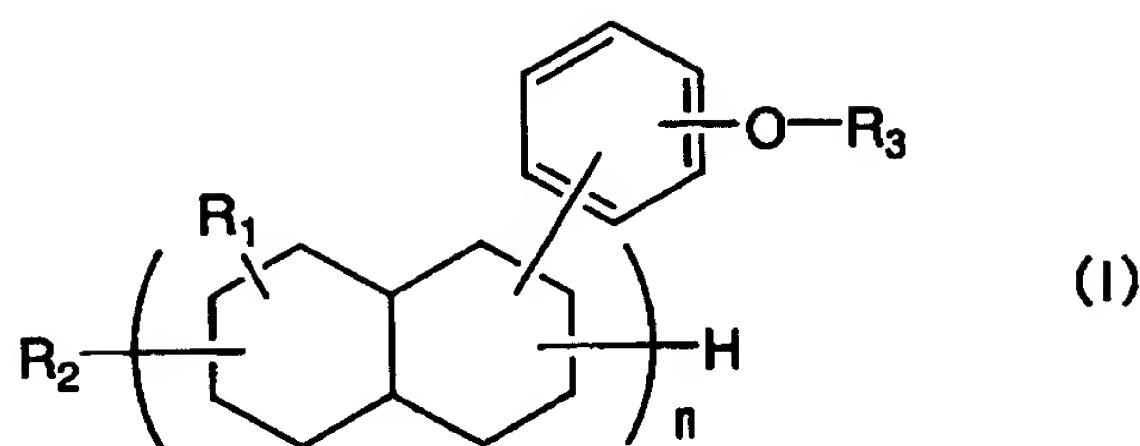
(7) ポリビニルベンジルエーテル化合物が下記式 (1) で表される上記 (5) または (6) のプリプレグ。

5) または (6) のプリプレグ。

【0 0 1 2】



【化 6】



【 0 0 1 3 】

〔式 (1) 中、 $R_1$  はメチル基またはエチル基を表し、 $R_2$  は水素原子または炭素数 1 ～ 10 の炭化水素基を表し、 $R_3$  は水素原子またはビニルベンジル基（ただし、水素原子とビニルベンジル基とのモル比は 60 : 40 ～ 0 : 100）を表し、 $n$  は 2 ～ 4 の数である。〕

(8) 誘電体セラミックス粉末の平均粒子径が 0.5 ～ 100  $\mu\text{m}$  である上記 (5) ～ (7) のいずれかのプリプレグ。

(9) 上記 (5) ～ (8) のいずれかのプリプレグを加熱し、加圧して得られ、100 MHz 以上の高周波領域で用いられる複合誘電体基板。

(10) 上記 (5) ～ (8) のいずれかのプリプレグを金属箔間にはさんで加熱し、加圧して得られる両面金属張りした複合誘電体基板。

(11) ポリビニルベンジルエーテル化合物と誘電体セラミックス粉末とを溶剤に分散させたスラリーを金属箔上に塗工し、乾燥して得られた金属箔塗工物でクロス基材の両面を、塗工面とクロス基材とが接するように挟持した状態で加熱し加圧して得られる両面金属張りした複合誘電体基板であって、

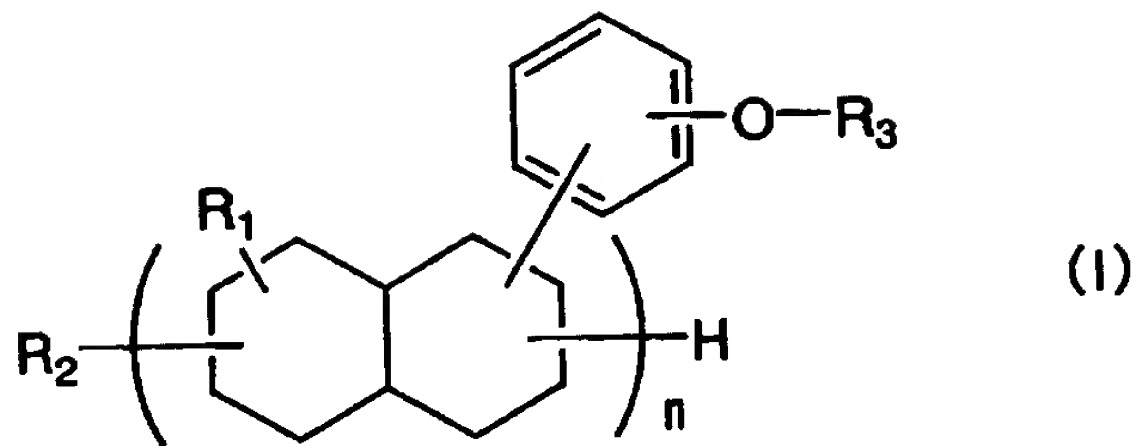
前記誘電体セラミックス粉末と前記ポリビニルベンジルエーテル化合物とが、その合計量を 100 vol% としたとき、前記誘電体セラミックス粉末の含有量が 10 ～ 65 vol% となる混合割合である複合誘電体基板。

(12) 前記クロス基材がガラスクロスである上記 (11) のプリプレグ。

(13) ポリビニルベンジルエーテル化合物が下記式 (1) で表される上記 (11) または (12) の複合誘電体基板。

【 0 0 1 4 】

【化 7】



【0 0 1 5】

〔式 (1) 中、 $R_1$  はメチル基またはエチル基を表し、 $R_2$  は水素原子または炭素数 1 ～ 1 0 の炭化水素基を表し、 $R_3$  は水素原子またはビニルベンジル基（ただし、水素原子とビニルベンジル基とのモル比は 6 0 : 4 0 ～ 0 : 1 0 0）を表し、 $n$  は 2 ～ 4 の数である。〕

(1 4) 誘電体セラミックス粉末の平均粒子径が 0. 5 ～ 1 0 0  $\mu\text{m}$  である上記 (1 1) ～ (1 3) のいずれかの複合誘電体基板。

(1 5) 上記 (1 1) ～ (1 4) のいずれかの複合誘電体基板に用いられる金属箔塗工物。

(1 6) 金属箔が銅箔である上記 (1 5) の金属箔塗工物。

(1 7) ポリビニルベンジルエーテル化合物と誘電体セラミックス粉末とを溶剤に分散させたスラリーを乾燥し、加圧して得られる複合誘電体基板であって、

前記誘電体セラミックス粉末と前記ポリビニルベンジルエーテル化合物とが、その合計量を 1 0 0 vol%としたとき、前記誘電体セラミックス粉末の含有量が 1 0 ～ 6 5 vol%となる混合割合であり、1 0 0 MHz以上の高周波領域で用いられる複合誘電体基板。

(1 8) ポリビニルベンジルエーテル化合物と誘電体セラミックス粉末とを溶剤に分散させたスラリーを乾燥し、成形して得られた成形物の両面を金属箔で挟持した状態で加熱し、加圧して得られる両面金属張りした複合誘電体基板であって、

前記誘電体セラミックス粉末と前記ポリビニルベンジルエーテル化合物とが、その合計量を 1 0 0 vol%としたとき、前記誘電体セラミックス粉末の含有量が 1

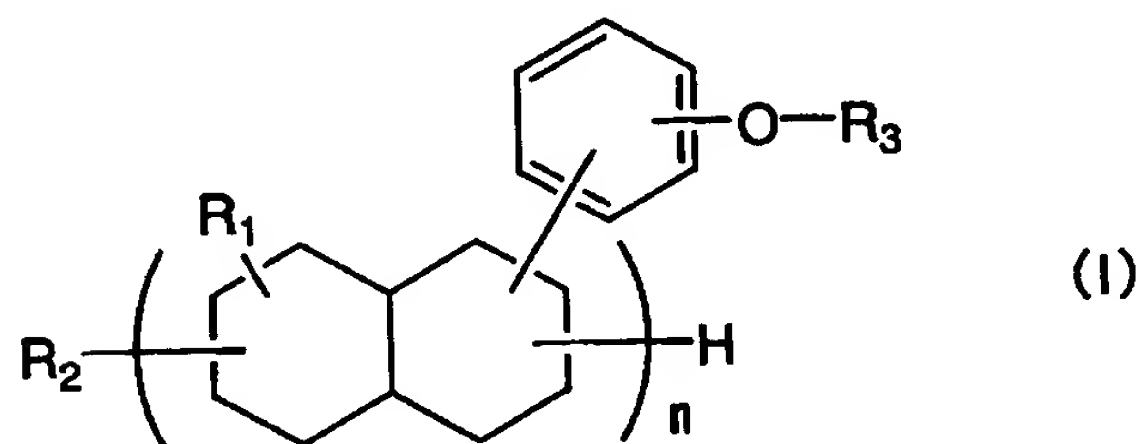
0 ~ 6 5 vol%となる混合割合である複合誘電体基板。

(19) ポリビニルベンジルエーテル化合物が下記式(1)で表される上記

(17) または(18)の複合誘電体基板。

【0016】

【化8】



【0017】

[式(1)中、 $R_1$ はメチル基またはエチル基を表し、 $R_2$ は水素原子または炭素数1~10の炭化水素基を表し、 $R_3$ は水素原子またはビニルベンジル基(ただし、水素原子とビニルベンジル基とのモル比は60:40~0:100)を表し、 $n$ は2~4の数である。]

(20) 誘電体セラミックス粉末の平均粒子径が0.5~100  $\mu\text{m}$ である上記(17)~(19)のいずれかの複合誘電体基板。

(21) 上記(17)~(20)のいずれかの複合誘電体基板に用いられる成形物。

(22) 金属箔が銅箔である上記(10)、(11)、(12)、(13)、(14)、(18)、(19)または(20)の複合誘電体基板。

(23) 上記(5)、(6)、(7)もしくは(8)のプリプレグ、上記(15)もしくは(16)の金属箔塗工物、上記(21)の成形物、または上記(9)、(10)、(11)、(12)、(13)、(14)、(18)、(19)、(20)もしくは(22)の複合誘電体基板を用いて加熱し、加圧して得られる多層構成の複合誘電体基板。

(24) 100 MHz以上の高周波領域で用いられる上記(10)、(11)、(12)、(13)、(14)、(18)、(19)、(20)、(22)または(23)の複合誘電体基板。

【 0 0 1 8 】

なお、特開平 9 - 3 1 0 0 6 号公報には、ポリビニルベンジルエーテル化合物を、他の種々の充填剤や強化繊維を配合し、成形材料や複合材料とすることができ旨の記載があり、充填剤としてアルミナや二酸化チタン、チタン酸バリウム、ウィスカーなども挙げられているが、その配合量については全く示されていない。

【 0 0 1 9 】

また、ポリビニルベンジルエーテル化合物を溶剤に溶解したものをガラス繊維等に含浸させてプリプレグとする旨の記載はあるが、誘電体セラミックス粉末を所定量溶剤中に共存させたものを含浸させる旨の記載はない。

【 0 0 2 0 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

【 0 0 2 1 】

本発明の複合誘電体は、ポリビニルベンジルエーテル化合物を重合ないし硬化させたものをベースレジンとし、ポリビニルベンジルエーテル化合物に誘電体セラミックス粉末を分散させたスラリーをガラスクロス等のクロス基材に塗工し乾燥して得られたプリプレグや、上記スラリーを塗工し乾燥して得られた銅箔等の金属箔（金属箔塗工物）、あるいは上記スラリーを乾燥し、成形して得られた成形物、さらには銅箔等の金属箔やガラスクロス等のクロス基材などを適宜組み合わせ、これらを加熱、加圧させることにより得られる。これらの基板は、その組合せにより、銅箔等の金属箔を両面に有するものや有しないものとしてことができ、さらには多層化も可能である。

【 0 0 2 2 】

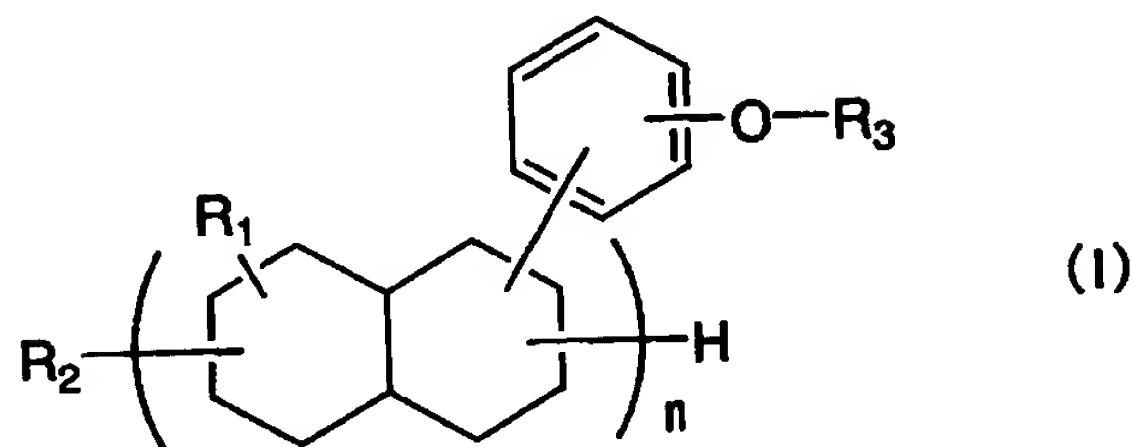
本発明の複合誘電体基板は 1 0 0 MHz 以上、さらには 5 0 0 MHz 以上、特に 1 ~ 6 0 GHz の高周波領域の使用に適する。このような高周波領域において、比誘電率は 4 ~ 4 0 程度、Q は 4 0 ~ 5 0 0 程度であり、誘電率および Q 特性の広範囲にわたる制御が可能である。このため、使用目的に応じた誘電特性の選択を行うことができる。

【0023】

本発明に用いるポリビニルベンジルエーテル化合物としては、式(1)で表されるものが好ましい。

【0024】

【化9】



【0025】

式(1)中、 $R_1$ はメチル基またはエチル基を表す。

【0026】

$R_2$ は水素原子または炭素数1～10の炭化水素基を表す。 $R_2$ で表される炭化水素基は、各々置換基を有していてもよいアルキル基、アラルキル基、アリール基、等である。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等であり、アラルキル基としてはベンジル基等であり、アリール基としてはフェニル基等である。

【0027】

$R_3$ は水素原子またはビニルベンジル基を表し、水素原子は式(1)の化合物を合成する場合の出発化合物に由来するものであり、水素原子とビニルベンジル基とのモル比は60：40～0：100が好ましく、より好ましくは40：60～0：100である。

【0028】

$n$ は2～4の数である。

【0029】

なお、 $R_3$ の水素原子とビニルベンジル基とのモル比を上記範囲とすることにより、誘電体を得る際の硬化反応を十分に進行させることができ、また十分な誘電特性を得ることができる。これに対し、 $R_3$ が水素原子である未反応物が多く

なると硬化反応が十分に進行しなくなり、十分な誘電特性が得られなくなる。

## 【0030】

式(1)で表される化合物の具体例を $R_1$ 等の組合せで以下に示すが、これらに限定されるものではない。

## 【0031】

## 【化10】

化合物 No.	$R_1$	$R_2$	$R_3$ H:ビニル(モル比)	n
1	メチル	ベンジル	0:100	3
2	メチル	ベンジル	5:95	3
3	メチル	ベンジル	60:40	3
4	メチル	ベンジル	40:60	3
5	メチル	ベンジル	20:80	3

## 【0032】

式(1)で表される化合物は、式(1)において $R_3=H$ であるポリフェノールと、ビニルベンジルハライドとを反応させることにより得られる。この詳細については、特開平9-31006号公報の記載を参照することができる。

## 【0033】

本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物は単独で使用しても2種類以上を併用してもよい。

## 【0034】

本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物は、そのみを樹脂材料として重合して用いてもよく、他のモノマーと共重合させて用いてもよく、さらには、他の樹脂と組み合わせて使用することができる。

## 【0035】

共重合可能なモノマーとしては、例えばスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、ジビニルベンジルエーテル、アリルフェノール、アリルオキシベンゼン、ジアリルフタレート、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、ビニルピロリドン等が挙げられる。これらのモノマーの配合割合は、ポリビニルベンジルエーテル化合物に対して、2~50質量%程度である。

## 【0036】

また、組み合わせて使用することが可能な樹脂としては、例えばビニルエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、マレイミド樹脂、ポリフェノールのポリシアナート樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ビニルベンジル化合物等の熱硬化性樹脂や、例えばポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホン、ポリアセタール、ジシクロペンタジエン系樹脂等の熱可塑性樹脂がある。その配合割合は、本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物に対して 5 ~ 9 0 質量%程度である。中でも好ましくは、ビニルエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、マレイミド樹脂、ポリフェノールのポリシアナート樹脂、エポキシ樹脂およびこれらの混合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である。

本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物自体、あるいはこの化合物と他のモノマーまたは熱硬化性樹脂とを含有してなる硬化性樹脂組成物の重合および硬化は、公知の方法で行うことができる。硬化は、硬化剤の存在下または不存在下のいずれでも可能である。硬化剤としては、例えば過酸化ベンゾイル、メチルエチルケトンパーオキシド、ジクミルパーオキシド、 $t$ -ブチルパーベンゾエート等の公知のラジカル重合開始剤を使用することができる。使用量は、ポリビニルベンジルエーテル化合物 1 0 0 質量部に対して 0 ~ 1 0 質量部である。

#### 【 0 0 3 7 】

硬化温度は、硬化剤の使用の有無および硬化剤の種類によっても異なるが、十分に硬化させるためには、2 0 ~ 2 5 0 °C、好ましくは 5 0 ~ 2 5 0 °C である。

#### 【 0 0 3 8 】

また、硬化の調整のために、ハイドロキノン、ベンゾキノン、銅塩等を配合してもよい。

#### 【 0 0 3 9 】

本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物の重合ないし硬化物は高周波領域において低誘電率（2 GHzでの比誘電率  $\epsilon = 2.6$  程度）でかつ低誘電正接（2 GHzでの  $\tan \delta = 0.01 \sim 0.0001$ ）であり、しかも絶縁性および耐熱性に優れ、低吸水性の高分子材料である。

#### 【 0 0 4 0 】

ポリビニルベンジルエーテル化合物の重合ないし硬化物（VB）と、市販の F

R-4、FR-5（住友ベークライト社製のエポキシ系樹脂）、BTレジン（三菱瓦斯化学製のビスマレイミド系樹脂）、およびポリフェニレンエーテル（PPE）について、吸水率（85℃／85％RHで500時間）、示差走査熱量測定法（DSC法）によるガラス転移温度および熱重量測定と示唆熱分析法（TG／DTA法）による分解開始温度を表1に示す。

【0041】

【表1】

	VB	FR-4	FR-5	BTレジン	PPE
吸水率 85℃/85%RH 500 時間	0.07%	0.67%	0.17%	0.32%	0.22%
ガラス転移温度 (DSC 法)	192℃	135℃	140℃	195℃	178℃
分解開始温度 (TG/DTA 法)	435℃	330℃	360℃	356℃	366℃

【0042】

本発明に用いる誘電体セラミックス粉末の誘電体セラミックス材料は特に限定されるものではないが、2GHzでの比誘電率（ $\epsilon$ ）は10以上が望ましく、さらに望ましくは20以上であり、誘電正接（ $\tan \delta$ ）は0.01以下のものが好ましい。比誘電率の上限に特に制限はないが、10000程度である。また、誘電正接の下限に特に制限はないが、0.0001程度である。このようなものとしては、例えば、チタン-バリウム-ネオジウム系セラミックス、チタン-バリウム-スズ系セラミックス、鉛-カルシウム系セラミックス、二酸化チタンセラミックス（ $\text{TiO}_2$ 系）、チタン酸バリウム系セラミックス（ $\text{BaTiO}_3$ - $\text{BaZrO}_3$ 系、 $\text{BaO-TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{BaO-TiO}_2\text{-SnO}_2$ 系）、チタン酸鉛系セラミックス、チタン酸ストロンチウム系セラミックス（ $\text{SrTiO}_3$ 系）、チタン酸カルシウム系セラミックス（ $\text{CaTiO}_3$ 系）、チタン酸ビスマス系セラミックス、チタン酸マグネシウム系セラミックス（ $\text{MgTiO}_3$ 系）等が挙げられる。さらに $\text{CaWO}_4$ 系セラミックス、 $\text{Ba(Mg, Nb)O}_3$ 系セラミックス、 $\text{Ba(Mg, Ta)O}_3$ 系セラミックス、 $\text{Ba(Co, Mg, Nb)O}_3$ 系セラミックス、 $\text{Ba(Co, Mg, Ta)O}_3$ 系セラミックス等も挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種類以上を混合して用いてもよい。



## 【0043】

なお、前記二酸化チタン系セラミックスとは、組成的には二酸化チタンのみを含む系、または二酸化チタンに他の少量の添加物を含む系で、主成分である二酸化チタンの結晶構造が保持されているものである。他の系のセラミックスもこれと同様である。二酸化チタンは $TiO_2$ で示される物質で種々の結晶構造を有するものであるが、誘電体セラミックスとして使用されるのはその中のルチル構造のものである。

## 【0044】

誘電体セラミックス粉末の粒子径は、均一分散・混合および高充填率化を図る上で、平均粒子径 $0.1 \sim 150 \mu m$ のものを用いることができるが、より好ましくは $0.5 \sim 100 \mu m$ の範囲のものである。即ち、粒子径が大きいとペースト化した際に沈降しやすくなり、均一な分散・混合が困難となる。細かすぎると表面積が大きくなり高充填率化が困難となる。

## 【0045】

誘電体セラミックス粉末は、誘電体セラミックス粉末とポリビニルベンジルエーテル化合物の合計量を $100 vol\%$ （体積％）としたとき、 $10 \sim 65 vol\%$ の含有量である。こうした含有量とすることにより、高誘電率化が可能となるとともに、ポリビニルベンジルエーテル化合物への誘電体セラミックス粉末の混合・分散が良好になる。これに対し、ポリビニルベンジルエーテル化合物が $35 vol\%$ 未満で、かつ、誘電体セラミックス粉末が $65 vol\%$ を超える場合、ポリビニルベンジルエーテル化合物への誘電体セラミックス粉末の混合・分散が困難になる。さらに、プリプレグを作製する場合、ガラスクロス等のクロス基材への塗工も困難となる。また、溶剤等で粘度調整を行ってプレス成形およびガラスクロス等のクロス基材に塗工ができたとしても、接着性がおち、成形物は脆くなり、プリプレグは接着しなくなる。一方、ポリビニルベンジルエーテル化合物が $90 vol\%$ を超え、かつ、誘電体セラミックス粉末が $10 vol\%$ 未満の場合、比誘電率が4未満となり高誘電率化のメリットが薄れる。

## 【0046】

まず、プリプレグを作製する場合についての好ましい方法について述べる。

【 0 0 4 7 】

ポリビニルベンジルエーテル化合物を用い、質量百分率で表して、40～60%の溶液を調製する。

【 0 0 4 8 】

この時に使用する溶剤はトルエン、キシレン、メチルエチルケトン等の揮発性溶剤が好ましい。その後、混合攪拌機にて誘電体セラミックス粉末を添加混合する。また、混合はボールミル等での混合も可能で、最終的には粘度調整のためにトルエン等の揮発性溶剤を加え、混合攪拌機にて10～20分攪拌する。この時、脱気しながら攪拌することが望ましい。これにより、複合誘電体基板材料組成溶液（スラリー）を得ることができる。

【 0 0 4 9 】

このように得られた複合誘電体材料組成物溶液（スラリー）をガラスクロス等のクロス基材に塗工する。特に、クロス基材としては、ガラスクロスの使用が好ましい。ガラスクロスは市販（旭シュエーベル等）されている布質量40g/m<sup>2</sup>以下、厚み50μm以下のものが、誘電体セラミックス粉末の充填率を上げる上で好ましい。布質量の下限および厚みの下限に特に制限はないが、それぞれ25g/m<sup>2</sup>および30μm程度である。

【 0 0 5 0 】

さらには電氣的な特性に応じてEガラスクロス、Dガラスクロス、Hガラスクロス等を使い分けることができる。また、層間密着力向上等の目的でカップリング処理等を行ってもよい。

【 0 0 5 1 】

塗工厚みとして、現実的には、Bステージ化した後の厚みで50～200μmが好ましいが、板厚、フィラー含有率に従い適時選択する。

【 0 0 5 2 】

クロス基材としては、ガラスクロスのほかに、ヤーンを織ったアラミドやポリエステル等の不織布などを用いて強化材としてもよい。厚み等はガラスクロスと同様とすればよい。

【 0 0 5 3 】

塗工方法は公知の縦型塗工機で所定の厚みに塗工する方法、また、公知のドクターブレードコート法によりクロス基材に塗工する方法等、公知のいずれの方法であってもよく、用途に応じた生産法を選択することができる。このため生産性が高い。

【 0 0 5 4 】

このような方法でフィルムかされたものを 1 0 0 ~ 1 2 0 ℃、0. 5 ~ 3 時間熱処理を施しプリプレグ（B ステージ）を得る。

【 0 0 5 5 】

この条件は、樹脂コンテスト、得たい流動性によって適時条件を選択すればよい。

【 0 0 5 6 】

ここで得られたプリプレグを使用し、例えば両面銅箔基板を作製する場合について説明すると、所定厚みとなるように、プリプレグを重ね、その積層体の両面を銅箔で挟持して成形する。成形方法は、熱プレス等の公知の方法にて行う。成形条件は 1 0 0 ~ 2 0 0 ℃、 $9.8 \times 10^5 \sim 7.8 \times 10^6$  Pa、0. 5 ~ 1 0 時間が好ましく、必要に応じてステップキュアしてもよい。

【 0 0 5 7 】

このときに使用する金属箔は一般的には銅を用いるが、金、銀、アルミ等から選択すればよい。また、ピール強度をとりたい場合は電解箔を、高周波特性を重視したい場合は表面凹凸による表皮効果の少ない圧延箔を使用する。厚みに関しては、8 ~ 7 0 μm を用途、要求特性（パターン幅および精度、直流抵抗等）に応じて使用する。

【 0 0 5 8 】

また、上述のような銅箔等の金属箔上に前記の複合誘電体材料組成物溶液をドクターブレードコート法等により塗工し、乾燥し、金属箔塗工物を得てもよく、これにより基板を作製してもよい。塗工厚みは、前記のプリプレグと同様にすればよい。乾燥は 1 0 0 ~ 1 2 0 ℃で 0. 5 ~ 3 時間程度とすればよい。

【 0 0 5 9 】

また、プレス成形における板を作成する場合は、混合方法等は前述した方法と

同じであるが、混合したスラリーを  $90 \sim 120^{\circ}\text{C}$  で乾燥し、混合体の固まりを作製する。さらに固まりを乳鉢または公知の方法で粉碎し混合体の粉末を得る。この混合粉末を金型にて  $100 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、 $9.8 \times 10^5 \sim 7.8 \times 10^6 \text{Pa}$ 、 $0.1 \sim 3$  時間でプレス成形し板状成形物を得る。板状成形物の厚みとしては、 $0.05 \sim 5 \text{mm}$  であることが好ましく、所望の板厚、誘電体セラミックス粉末含有率に応じて適時選択する。この成形物を  $100 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、 $9.8 \times 10^5 \sim 7.8 \times 10^6 \text{Pa}$ 、 $0.5 \sim 10$  時間硬化させる。また、必要に応じてステップキュアしてもよい。

#### 【0060】

以上のようにして作製したプリプレグ、銅箔等の金属箔塗工物、板状成形物や、銅箔等の金属箔、ガラスクロス等のクロス基材などを適宜組み合わせて、成形を行い、複合誘電体基板を作製する。成形条件は、 $100 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、 $9.8 \times 10^5 \sim 7.8 \times 10^6 \text{Pa}$ 、 $30 \sim 120$  分とする。

#### 【0061】

このような基板のなかで、両面パターンニング基板と、多層基板の作製について図に従って説明する。

#### 【0062】

図1、図2には両面パターンニング基板形成例の工程図を示す。図1、図2に示されるように、所定厚さのガラスクロス1と所定厚さの銅(Cu)箔21を有する銅箔塗工物2とを重ねて加圧加熱して成形し、両面銅箔付基板(両面銅張基板)10を得る(工程A)。次にスルーホール3をドリリングにより形成する(工程B)。形成したスルーホール3に銅(Cu)メッキを施し、メッキ膜23を形成し、全面銅メッキを行う(工程C)。さらに両面の銅箔21にパターンニングを施し、導体パターン211を形成する(工程D)。その後、図1に示されるように、外部端子等の接続のためのメッキを施す(工程E)。この場合のメッキはNiメッキ後にさらにPdメッキを施す方法、Niメッキ後にさらにAuメッキを施す方法(メッキは電解または無電解メッキ)、半田レベラーを用いる方法により行われる。

#### 【0063】

図3、図4は多層基板形成例の工程図であり、両面パターンニング基板の両側を

銅箔塗工物 2 で挟持して多層化した例が示されている。図 3、図 4 に示されるように、所定厚さのガラスクロス 1 と所定厚さの銅 (Cu) 箔 2 1 を有する銅箔塗工物 2 とを重ねて加圧加熱して成形し、両面銅箔付基板 (両面銅張基板) 1 0 を得る (工程 a)。次に両面の銅箔 2 1 にパターンニングを施し、導体パターン 2 1 1 を形成する (工程 b)。このようにして得られた両面パターンニング基板の両面に、さらに所定厚さの銅箔塗工物 2 を重ねて、同時に加圧加熱して成形し、多層化する (工程 c)。次にスルーホール 3 をドリリングにより形成する (工程 d)。形成したスルーホール 3 に銅 (Cu) メッキを施し、メッキ膜 2 3 を形成し、全面銅メッキを行う (工程 e)。さらに両面の銅箔 2 1 にパターンニングを施し、導体パターン 2 1 1 を形成する (工程 f)。その後図 3 に示されるように、外部端子との接続のためのメッキを施す (工程 g)。この場合のメッキは Ni メッキ後にさらに Pd メッキを施す方法、Ni メッキ後にさらに Au メッキを施す方法 (メッキは電解または無電解メッキ)、半田レベラーを用いる方法により行われる。

#### 【0064】

本発明の複合誘電体基板の作製にあたっては、上述のように、セラミックス粉末を、ポリビニルベンジルエーテル化合物の重合ないし硬化前に混合することが好ましいが、場合によっては、重合ないし硬化後に混合してもよい。また、混合に際しては、溶剤を用いることが好ましいが、これに限定されるものではない。

#### 【0065】

ただし、完全に硬化した後におけるセラミックス粉末の混合は望ましくない。

#### 【0066】

#### 【実施例】

以下、本発明を実施例によって具体的に説明する。

#### 【0067】

#### 実施例 1

ポリビニルベンジルエーテル化合物を 55 質量% 溶液となるようにトルエン溶媒に溶解した。この溶液に誘電体セラミックス粉末をボールミルで 24 時間混合した。

【 0 0 6 8 】

ポリビニルベンジルエーテル化合物 (VB) は、式 (1) において、 $R_1$  がメチル基、 $R_2$  がベンジル基、 $R_3$  の水素原子とビニルベンジル基とのモル比が、水素原子：ビニルベンジル基 = 0 : 1 0 0、 $n = 3$  のものである。

【 0 0 6 9 】

誘電体セラミックス粉末は  $BaO-TiO_2-Nd_2O_3$  系 (比誘電率  $\epsilon 95$ )、平均粒径  $5 \mu m$  のものとし、その配合比 (セラミックス粉末と VB の合計量を 1 0 0 体積%として示す。以下同様) が 5 0、5 5、6 0、6 5、7 0 体積%となるようにした。このスラリーを  $50 \mu m$  ガラスクロス (旭シュエーベル (株)) に塗工機にて塗工し、 $110^\circ C$  2 時間乾燥し、これをプリプレグとした。乾燥後の膜厚は  $150 \mu m$  であった。次にプリプレグ 1 2 枚でプレス成形を行い、基板を得た。プレス条件はプレス圧  $2.0 \times 10^6 Pa$  で  $150^\circ C$  3 0 分、 $180^\circ C$  3 0 分、 $200^\circ C$  3 0 分の 3 段階とした。得られた基板の厚みは 1. 6 mm であった。

【 0 0 7 0 】

このようにして、サンプル No. 1 ~ 5 を得た。

【 0 0 7 1 】

比較としてフェノールノボラック型エポキシ樹脂と誘電体セラミックス粉末を MEK (メチルエチルケトン) 中に溶解してスラリーを作製した。混合はボールミルで 2 4 時間混合した。誘電体セラミックス粉末は、 $BaO-TiO_2-Nd_2O_3$  系 (比誘電率  $\epsilon 95$ )、平均粒径  $5 \mu m$  のものとし、その配合比が 5 0 体積%となるようにした。このスラリーを  $50 \mu m$  のガラスクロス (旭シュエーベル (株)) に塗工機にて塗工し、 $120^\circ C$  2 0 分乾燥し、これをプリプレグとした。次に、プリプレグ 1 2 枚でプレス成形を行い、基板を得た。プレス条件はプレス圧  $2.9 \times 10^6 Pa$  で  $110^\circ C$  3 0 分 /  $180^\circ C$  6 0 分の 2 段階とした。これをサンプル No. 6 とする。

【 0 0 7 2 】

得られた基板 (サンプル No. 1 ~ 6) を 1 0 0 mm 長、2 mm 巾、1. 6 mm 厚の大きさに切り出し、振動法によって 1 GHz における比誘電率と誘電正接を求め、

Q値を算出した。比誘電率とQ値を表2に示す。

【0073】

【表2】

サンプルNo.	樹脂	誘電体	誘電体配合比 (体積%)	比誘電率	Q	備考
1.	VB	BaO-TiO <sub>2</sub> -Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50	11.7	365	
2.	VB	BaO-TiO <sub>2</sub> -Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	55	13.92	395	
3.	VB	BaO-TiO <sub>2</sub> -Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60	14.7	457	
4.	VB	BaO-TiO <sub>2</sub> -Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	65	15	446	
5.	(比較例)	BaO-TiO <sub>2</sub> -Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70	14.3	351	ブリッジ間の剥がれ 発生し不可
6.	(比較例)	BaO-TiO <sub>2</sub> -Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50	15.7	61	

【0074】

高誘電率、高Qの要求される用途を考えると、誘電率的にはエポキシ樹脂に劣るが、Q特性ではベース樹脂の誘電正接が小さいことによるQの違いが効いている。1GHzで高いQをキープできていることから、高周波領域での使用が考えられる。



【0075】

実施例 2

ポリビニルベンジルエーテル化合物（実施例 1 と同）を 55 質量% 溶液となるようにトルエン溶媒に溶解した。この溶液に誘電体セラミックス粉末をボールミルで 24 時間混合した。誘電体セラミックス粉末は  $\text{BaTiO}_3$ - $\text{BaZrO}_3$  系（比誘電率  $\epsilon$  9000）、平均粒径  $1\ \mu\text{m}$  のものとし、その配合比が 40、50、60、65、70 体積% となるようにした。混合したスラリーを  $90^\circ\text{C}$  15 時間で乾燥し、混合体の固まりを作製した。更に固まりを乳鉢で粉碎し混合体の粉末を得た。この混合粉末を金型に所定量入れ  $110^\circ\text{C}$ 、 $2.9 \times 10^6\ \text{Pa}$ 、2 時間でプレス成形し板状成形物を得た。板状成形物の厚みとしては、 $1.6\ \text{mm}$  であった。この板状成形体を  $180^\circ\text{C}$ 、 $2.9 \times 10^6\ \text{Pa}$ 、2 時間成形し、基板を得た。

【0076】

これらをサンプル No. 7 ~ 11 とする。

【0077】

比較としてフェノールノボラック型エポキシ樹脂と誘電体セラミックス粉末  $\text{BaTiO}_3$ - $\text{BaZrO}_3$  系（比誘電率  $\epsilon$  9000、平均粒径  $1\ \mu\text{m}$ ）を MEK 中に溶解してスラリーを作製した。混合はボールミルで 24 時間行った。誘電体セラミックス粉末は配合比が 50 体積% となるようにした。そのスラリーを  $50^\circ\text{C}$  10 時間で乾燥し、混合体の固まりを作製した。さらに固まりを乳鉢で粉碎し混合体の粉末を得た。この混合粉末を金型に所定量入れ  $120^\circ\text{C}$ 、 $2.9 \times 10^6\ \text{Pa}$ 、20 分でプレス成形し板状成形物を得た。板状成形物の厚みとしては、 $1.6\ \text{mm}$  であった。この板状成形物を  $110^\circ\text{C}$  30 分、 $180^\circ\text{C}$  30 分のステップキュア（圧力  $2.9 \times 10^6\ \text{Pa}$ ）にてプレス成形し、基板を得た。

【0078】

これをサンプル No. 12 とする。

【0079】

得られた基板（サンプル No. 7 ~ 12）を  $100\ \text{mm}$  長、 $2\ \text{mm}$  巾、 $1.6\ \text{mm}$  厚の大きさに切り出し、振動法によって  $1\ \text{GHz}$  おける比誘電率と誘電正接を求め、 $Q$



値を算出した。比誘電率とQ値を表3に示す。

【0080】

【表3】

サンプルNo.	樹脂	誘電体	誘電体配合比 (体積%)	比誘電率	Q	備考
7.	VB	BaTiO <sub>3</sub> -BaZrO <sub>3</sub>	40	16.5	135	
8.	VB	BaTiO <sub>3</sub> -BaZrO <sub>3</sub>	50	22.7	105	
9.	VB	BaTiO <sub>3</sub> -BaZrO <sub>3</sub>	60	40	69	
10.	VB	BaTiO <sub>3</sub> -BaZrO <sub>3</sub>	65	31.9	45	
11. (比較例)	VB	BaTiO <sub>3</sub> -BaZrO <sub>3</sub>	70	30.5	30	緻密な成形物が得られない
12. (比較例)	エポキシ	BaTiO <sub>3</sub> -BaZrO <sub>3</sub>	50	20.5	62	

【0081】

誘電率的にはエポキシ樹脂と同レベルであるが、Q特性ではベース樹脂の誘電正接が小さいことによるQの違いが効いている。したがって、比較的高い誘電率で、それほど高いQが要求されない高周波領域での用途などに適すると考えられ

る。また、同程度のセラミックス粉末の含有量のものを比較した場合、エポキシ樹脂をベースとしたものよりQが大きくなっている。

【0082】

### 実施例 3

ポリビニルベンジルエーテル化合物（実施例 1 と同）を 5 5 質量% 溶液となるようトルエン溶媒に溶解した。この溶液に誘電体セラミックス粉末をボールミルで 2 4 時間混合した。誘電体セラミックス粉末は  $BaO-4TiO_2$  系（比誘電率  $\epsilon 45$ 、平均粒径  $1\mu m$ ）を用い、その配合比が 1 0, 3 0, 5 0 体積% となるようにした。混合したスラリーを  $90^{\circ}C$  1 5 時間で乾燥し、混合体の固まりを作製した。さらに固まりを乳鉢で粉砕し混合体の粉末を得た。この混合粉末を金型に所定量入れ  $110^{\circ}C$ 、 $2.9 \times 10^6 Pa$ 、2 時間でプレス成形し板状成形物を得た。板状成形物の厚みとしては、1. 6 mm であった。この板状成形物を  $180^{\circ}C$ 、 $2.9 \times 10^6 Pa$ 、2 時間成形し基板を得た。

【0083】

これらをサンプル No. 1 3 ~ 1 5 とする。

【0084】

比較としてフェノールノボラック型エポキシ樹脂と誘電体セラミックス粉末  $BaO-4TiO_2$  系（比誘電率  $\epsilon 45$ 、平均粒径  $1\mu m$ ）を MEK 中に溶解してスラリーを作製した。混合はボールミルで 2 4 時間混合した。誘電体セラミックス粉末は配合比が 3 0 体積% となるようにした。そのスラリーを  $50^{\circ}C$  1 0 時間で乾燥し、混合体の固まりを作製した。さらに固まりを乳鉢で粉砕し混合体の粉末を得た。

【0085】

この混合粉末を金型に所定量入れ  $120^{\circ}C$ 、 $2.9 \times 10^6 Pa$ 、2 0 分でプレス成形し板状成形物を得た。板状成形物の厚みとしては、1. 6 mm であった。この板状成形物を  $110^{\circ}C$  3 0 分、 $180^{\circ}C$  3 0 分のステップキュア（圧力  $2.9 \times 10^6 Pa$ ）にてプレス成形し基板を得た。

【0086】

これをサンプル No. 1 6 とする。

## 【0087】

得られた基板（サンプルNo. 13～16）を100mm長、2mm巾、1.6mm厚の大きさに切り出し、摂動法によって1GHzにおける比誘電率と誘電正接を求め、Q値を算出した。比誘電率とQ値を表4に示す。

## 【0088】

【表4】

サンプルNo.	樹脂	誘電体	誘電体配合比 (体積%)	比誘電率	Q	備考
13.	VB	BaO-4TiO <sub>2</sub>	10	4	270	
14.	VB	BaO-4TiO <sub>2</sub>	30	6.5	309	
15.	VB	BaO-4TiO <sub>2</sub>	50	10.1	385	
16. (比較例)	エポキシ	BaO-4TiO <sub>2</sub>	30	8.4	62	

## 【0089】

それほど高くない誘電率と高いQの要求される用途を考えると、誘電率的にはエポキシ樹脂と同レベルであるが、Q特性ではベース樹脂の誘電正接が小さいことによるQの違いが効いている。1GHzで高いQをキープできていることから、高周波領域での使用が考えられる。

## 【0090】

## 【発明の効果】

本発明によれば、高周波領域で、高誘電率かつ高Qであるなど、使用目的に応じた誘電特性が得られる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図1】

本発明の両面パターン基板の形成例を示す工程図である。

## 【図2】

本発明の両面パターン基板の形成例を示す工程図である。

## 【図3】

本発明の多層基板の形成例を示す工程図である。

## 【図4】

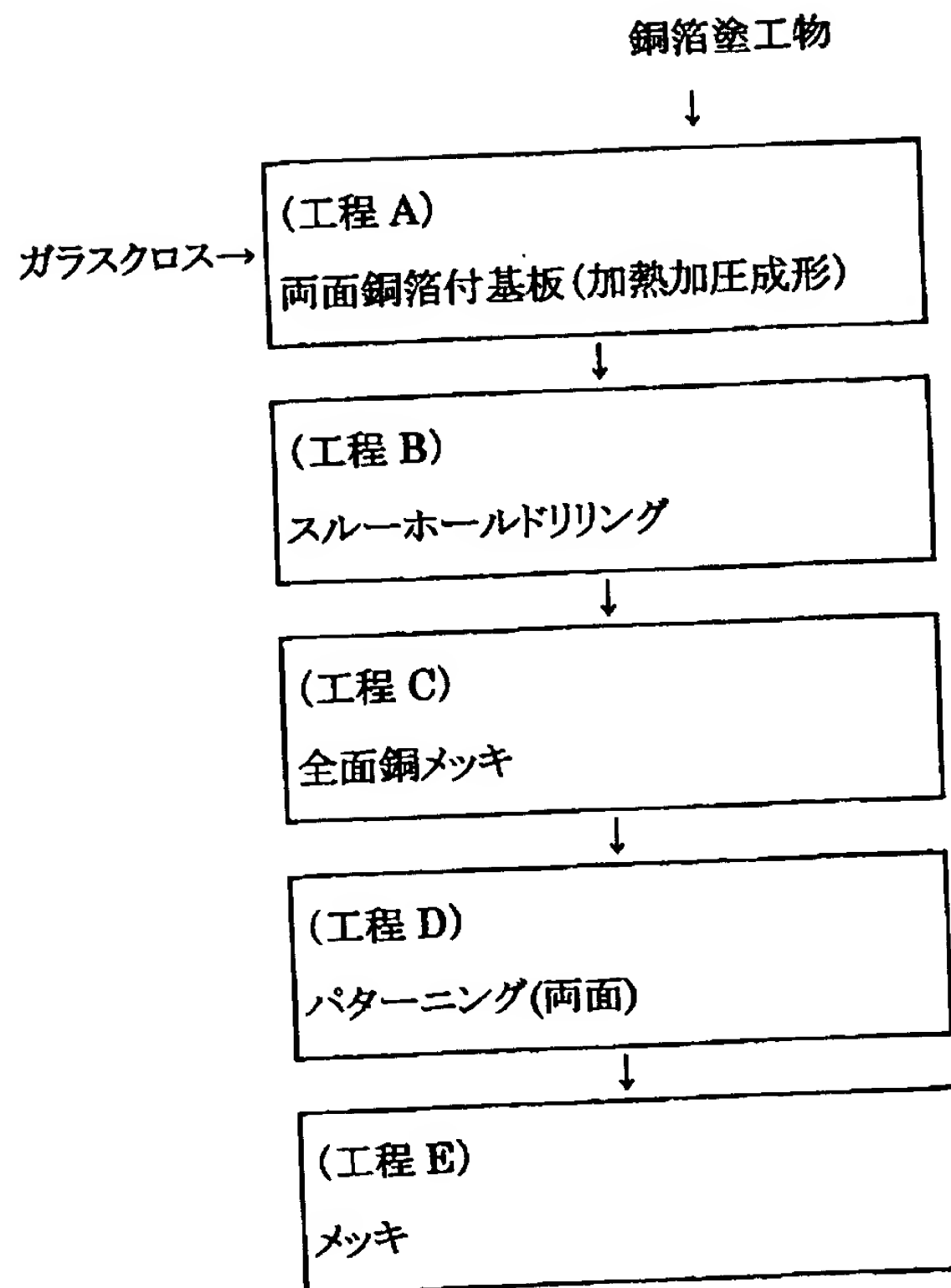
本発明の多層基板の形成例を示す工程図である。

【符号の説明】

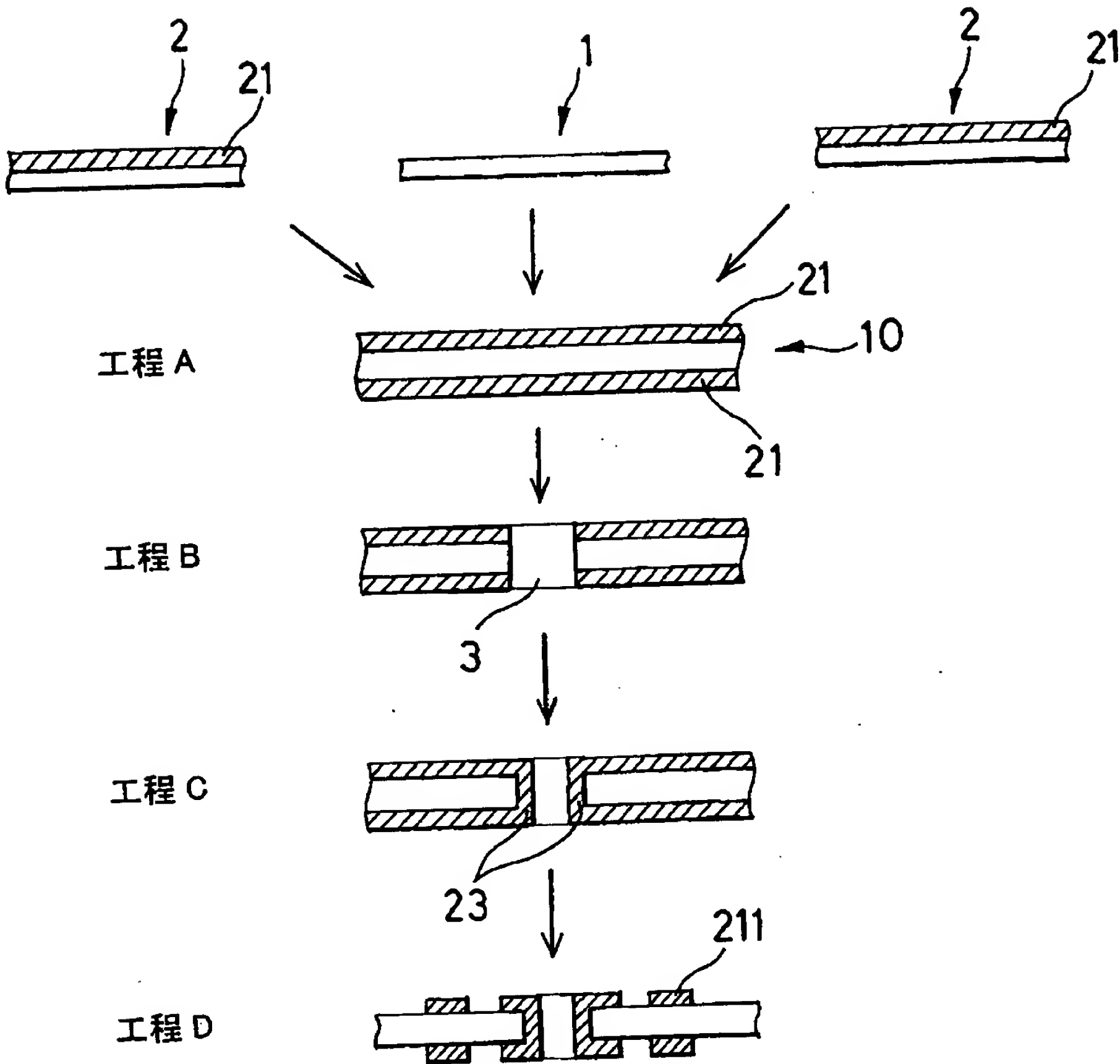
- 1 ガラスクロス
- 2 銅箔塗工物
- 3 スルーホール
- 1 0 両面銅箔付基板（両面銅張基板）
- 2 1 銅箔
- 2 3 銅メッキ膜
- 2 1 1 導体パターン

【書類名】 図面

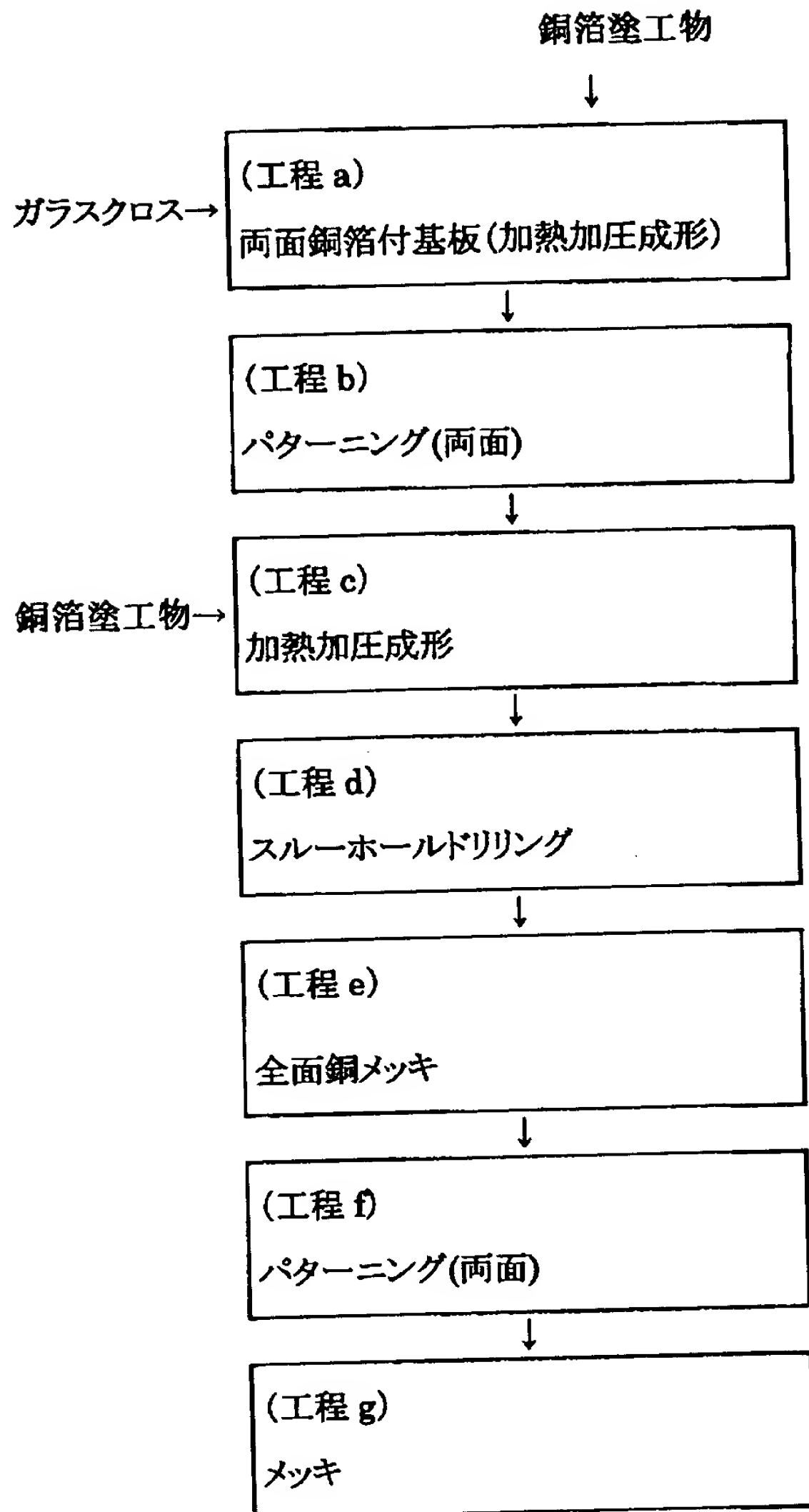
【図 1】



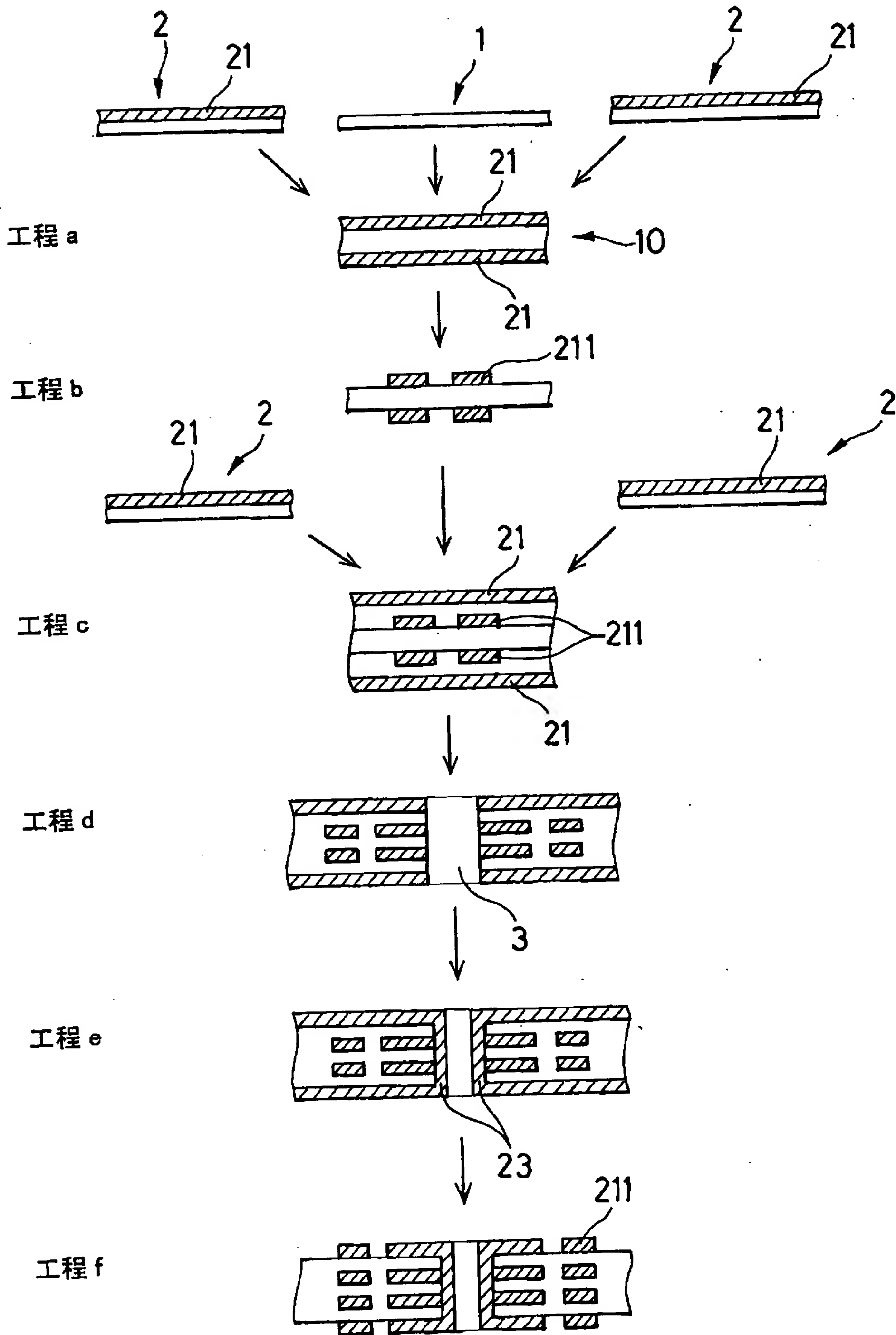
【図 2】



【図 3】



【図 4】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高周波領域で高誘電率かつ高Qであるなど、使用目的に応じた誘電特性が得られる複合誘電体基板と、それを作製するためのプリプレグ、金属箔塗工物および成形物を提供する。

【解決手段】 誘電体セラミックス粉末とポリビニルベンジルエーテル化合物とが、その合計量を 1 0 0 vol%としたとき、誘電体セラミックス粉末の含有量が 1 0 ~ 6 5 vol%となる混合割合の分散物を硬化等したものを複合誘電体材料として用いる。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	平成 1 1 年 特許願 第 3 7 3 8 0 6 号
受付番号	5 9 9 0 1 2 8 2 5 3 8
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 2 年 1 月 5 日

<認定情報・付加情報>  
【提出日】

平成11年12月28日

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 3 0 6 7 ]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 3 0 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都中央区日本橋 1 丁目 1 3 番 1 号
氏 名	ティーディーケー株式会社

F0660US

日本国特許庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

#2

JC862 U.S. PTO

09/748261



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

1999年12月28日

出願番号  
Application Number:

平成11年特許願第373353号

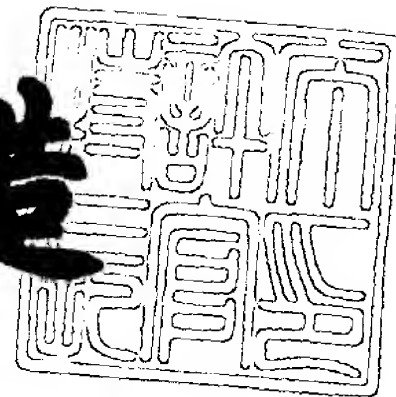
出願人  
Applicant(s):

ティーディーケー株式会社

2000年 8月18日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3066417.

【書類名】 特許願

【整理番号】 11P344

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C07C 43/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケ  
イ株式会社内

【氏名】 川畑 賢一

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケ  
イ株式会社内

【氏名】 小更 恒

【特許出願人】

【識別番号】 000003067

【氏名又は名称】 ティーディーケイ株式会社

【代表者】 澤部 肇

【代理人】

【識別番号】 100082865

【弁理士】

【氏名又は名称】 石井 陽一

【電話番号】 3839-0367

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 007146

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

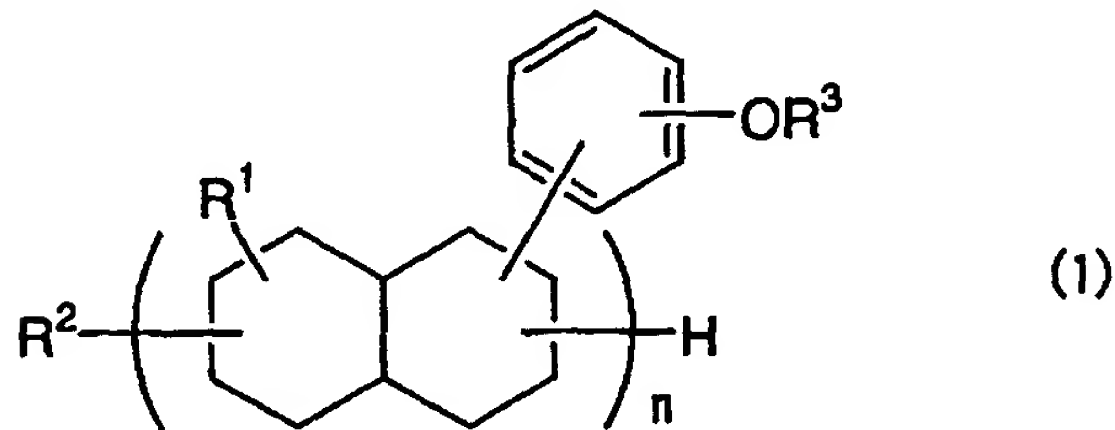
【発明の名称】 複合磁性体基板およびプリプレグ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリビニルベンジルエーテル化合物に磁性粉が分散されている複合磁性体基板。

【請求項 2】 前記ポリビニルベンジルエーテル化合物は、下記一般式（1）で示される請求項 1 の複合磁性体基板。

【化 1】



（式中、 $R^1$  はメチル基またはエチル基を示し、 $R^2$  は水素原子または炭素数 1 ～ 10 の炭化水素基を示し、 $R^3$  は水素原子またはビニルベンジル基を示し（但し、水素原子とビニルベンジル基とのモル比は 60 : 40 ～ 0 : 100 である）、 $n$  は 2 ～ 4 の数を示す）で示されるポリビニルベンジルエーテル化合物。

【請求項 3】 前記磁性粉は、強磁性金属またはフェライトである請求項 1 または 2 の複合磁性体基板。

【請求項 4】 前記磁性粉の粒径は、 $0.01 \sim 100 \mu m$  である請求項 1 ～ 3 のいずれかの複合磁性体基板。

【請求項 5】 前記磁性粉の含有量が 50 ～ 90 wt% である請求項 1 ～ 4 のいずれかの複合磁性体基板。

【請求項 6】 溶剤中にポリビニルベンジルエーテル化合物および磁性粉が分散されたスラリーをガラスクロスに塗工し、乾燥して得られるプリプレグ。

【請求項 7】 溶剤中にポリビニルベンジルエーテル化合物および磁性粉が分散されたスラリーを金属箔に塗工し、乾燥して得られるプリプレグ。

【請求項 8】 請求項 6 のプリプレグを加熱し、加圧プレスして得られる基板。

【請求項 9】 請求項 6 のプリプレグの両面に金属箔を配置し、これを加熱・加圧プレスして得られる両面金属箔付き基板。

【請求項 10】 ガラスクロスの両面に、請求項 7 のプリプレグを金属箔面を外側にして配置し、これを加熱・加圧プレスして得られる両面金属箔付き基板。

【請求項 11】 ポリビニルベンジルエーテル化合物と磁性粉とを少なくともポリビニルベンジルエーテル化合物の融点以上の温度で混練し、この固体状の混練物をプレス成形して得られるプリプレグ。

【請求項 12】 請求項 11 のプリプレグを加熱・加圧プレスして得られる基板。

【請求項 13】 請求項 11 のプリプレグの両面に金属箔を配置し、これを加熱・加圧プレスして得られる両面金属箔付き基板。

【請求項 14】 少なくとも請求項 6 ～ 13 のいずれかのプリプレグまたは基板を用い、これを 2 層以上積層し、加熱・加圧プレスして得られる多層基板

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子部品や回路用基板に用いられるプリプレグおよび基板に関し、特に高周波数領域（100MHz以上）での使用に好適であり、磁気特性を利用した用途や磁気シールドを目的とする使用に適したプリプレグおよび基板に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、電子部品や回路用基板に用いられる基板材料としては、成形材にフェライト粉を混練して成形し、成形した板にメッキ等の処理を施したものがあり、例えば液晶ポリマーとフェライトとを構成成分とする複合フェライト成形材料からなる複合フェライト基板を用いたものがある。また、フェライト粉の入っていないガラスクロス入エポキシ樹脂やフェノール樹脂で構成されたプリプレグを用いた銅張積層板などがある。

【0 0 0 3】

しかし、上記の成形した板にメッキ等の処理を施したものでは、薄肉でかつ大きな形状に成形することが困難である。また、上記のフェライト粉の入っていない銅張積層板では、磁性材料が存在しないため、磁気特性を利用した素子、部品、回路形成には、フェライト材を塗布するか、バルクのフェライトを装着させる必要がある。また、それ自体では磁気シールド効果がなく、磁気シールドを目的とした使用には適さない。

【0 0 0 4】

一方、特開昭 5 8 - 1 5 8 8 1 3 号公報には、「磁性と電気絶縁性を併せもつ金属酸化物を含有する積層板用樹脂を、積層板用基材に含浸してなる電気用積層板」が開示されている。しかし、その実施例に示されるものは、フェノール樹脂とクラフト紙との組合せであり、薄肉化の際に必要とされる強度や、耐熱性の点で不利である。また、フェライト粉の割合が全体の 5 0 wt% を下回るものであり、磁気材料として要求される磁気特性が十分に得られないことがある。

【0 0 0 5】

また、特開昭 5 9 - 1 7 6 0 3 5 号公報には、「互に上下に配置され樹脂および硬化剤からなる母材によって互に接続され整合された繊維層からなり、電磁波を吸収する繊維複合材料において、電波を吸収する充填物が、各層中に、外側から内側に濃度変化をもって入れられている繊維複合材料」が開示されている。しかし、その実施例にも示されるように、充填物の分布に濃度勾配をもたせており、プリプレグ作製に手間がかかる。

【0 0 0 6】

さらに、特開平 2 - 1 2 0 0 4 0 号公報には、「ガラス繊維織布に熱硬化性樹脂を含浸乾燥して得たプリプレグと銅箔とを重ね加熱加圧して成形する銅張積層板において、前記熱硬化性樹脂に電波吸収材料を混合分散し特定周波数の電磁雑音を吸収するようにした電波吸収用銅張積層板」が開示されている。しかし、その実施例に示されるものは、P Z T 粉を用いたものであり、磁気特性を利用した用途や磁気シールドを目的とした使用には適さない。

【0 0 0 7】



特開平 1 1 - 1 9 2 6 2 0 号公報には、「ガラスクロスに、フェライト粉とエポキシ樹脂とを溶剤に混練してスラリー化したペーストを含浸し、乾燥して得られたプリプレグ、およびこれを加熱・加圧プレスして得られる複合磁性基板」が開示されている。しかし、このプリプレグはベースとなるエポキシ樹脂の誘電率が高く、複合磁性基板とした際に基板の誘電率、誘電正接が高くなってしまふ。また、吸水率が比較的高く、このためハンダフロー、ディップ工程などにおいてパターンの剥離現象を生じやすく、誘電率、誘電正接も変化しやすいといった問題を有していた。

【0 0 0 8】

特開平 1 0 - 7 9 5 9 3 号公報には、「軟磁性粉末と熱硬化性樹脂とからなる磁性塗料を、ガラス布に含浸させてなるプリプレグ、およびプリント配線基板」が開示されている。しかし、このプリプレグもベースとなるエポキシ樹脂の誘電率が高く、複合磁性基板とした際に基板の誘電率、誘電正接が高くなってしまふ。また、吸水率が比較的高く、このためハンダフロー、ディップ工程などにおいてパターンの剥離現象を生じやすく、誘電率、誘電正接も変化しやすいといった問題を有していた。

【0 0 0 9】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、

- (1) 低誘電率、低誘電正接の複合磁性基板およびプリプレグを提供し、
- (2) ガラス転移点、分解開始点温度の高い高耐熱性複合磁性基板およびプリプレグを提供し、
- (3) 低吸水率で、誘電率、誘電正接の変化の少ない複合磁性基板およびプリプレグを提供し、
- (4) 銅箔などの金属箔との密着性に優れ、なおかつ肉薄で通常基板作成工程により製造可能な複合磁性基板およびプリプレグを提供し、
- (5) 誘電率、誘電正接がGHzの周波数帯域まで一定である複合磁性基板およびプリプレグを提供し、
- (6) 誘電率、誘電正接の温度依存性の少ない複合磁性基板およびプリプレグを

提供することである。

【0 0 1 0】

【課題を解決するための手段】

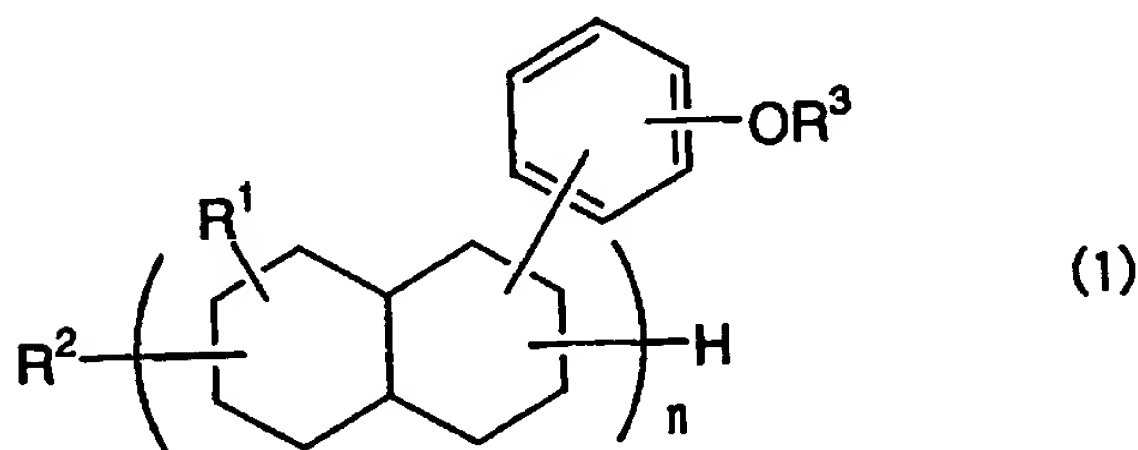
上記目的は、下記の本発明によって達成される。

(1) ポリビニルベンジルエーテル化合物に磁性粉が分散されている複合磁性体基板。

(2) 前記ポリビニルベンジルエーテル化合物は、下記一般式(1)で示される上記(1)の複合磁性体基板。

【0 0 1 1】

【化 2】



【0 0 1 2】

(式中、 $R^1$  はメチル基またはエチル基を示し、 $R^2$  は水素原子または炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基を示し、 $R^3$  は水素原子またはビニルベンジル基を示し(但し、水素原子とビニルベンジル基とのモル比は 60 : 40 ~ 0 : 100 である)、 $n$  は 2 ~ 4 の数を示す)で示されるポリビニルベンジルエーテル化合物。

(3) 前記磁性粉は、強磁性金属またはフェライトである上記(1)または(2)の複合磁性体基板。

(4) 前記磁性粉の粒径は、0.01 ~ 100  $\mu\text{m}$  である上記(1) ~ (3)のいずれかの複合磁性体基板。

(5) 前記磁性粉の含有量が 50 ~ 90 wt% である上記(1) ~ (4)のいずれかの複合磁性体基板。

(6) 溶剤中にポリビニルベンジルエーテル化合物および磁性粉が分散されたスラリーをガラスクロスに塗工し、乾燥して得られるプリプレグ。

(7) 溶剤中にポリビニルベンジルエーテル化合物および磁性粉が分散され

たスラリーを金属箔に塗工し、乾燥して得られるプリプレグ。

(8) 上記(6)のプリプレグを加熱し、加圧プレスして得られる基板。

(9) 上記(6)のプリプレグの両面に金属箔を配置し、これを加熱・加圧プレスして得られる両面金属箔付き基板。

(10) ガラスクロスの両面に、上記(7)のプリプレグを金属箔面を外側にして配置し、これを加熱・加圧プレスして得られる両面金属箔付き基板。

(11) ポリビニルベンジルエーテル化合物と磁性粉とを少なくともポリビニルベンジルエーテル化合物の融点以上の温度で混練し、この固体状の混練物をプレス成形して得られるプリプレグ。

(12) 上記(11)のプリプレグを加熱・加圧プレスして得られる基板。

(13) 上記(11)のプリプレグの両面に金属箔を配置し、これを加熱・加圧プレスして得られる両面金属箔付き基板。

(14) 少なくとも上記(6)～(13)のいずれかのプリプレグまたは基板を用い、これを2層以上積層し、加熱・加圧プレスして得られる多層基板

【0013】

#### 【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の複合磁性体基板は、ポリビニルベンジルエーテル化合物に磁性粉が分散されているものである。このような構成とすることによって、低誘電率となり、高周波数領域(100MHz以上、特に100MHz以上10GHz以下の領域)での使用に好適であり、磁性粉の含有量を大きくできることから磁気特性を利用した用途や磁気シールドを目的とした使用に適した複合磁性体基板となり、しかも高強度である。また、このような複合磁性体基板を用いて基板を形成する場合、非磁性層や接着剤を用いることなく、銅箔との接着やパターニングが実現でき、かつ多層化を実現することができる。こうしたパターニングや多層化処理は、通常の基板製造工程と同じ工程でできるので、コストダウンおよび作業性の改善を図ることができる。また、このようにして得られる基板は、高強度で、高周波特性の向上したものである。

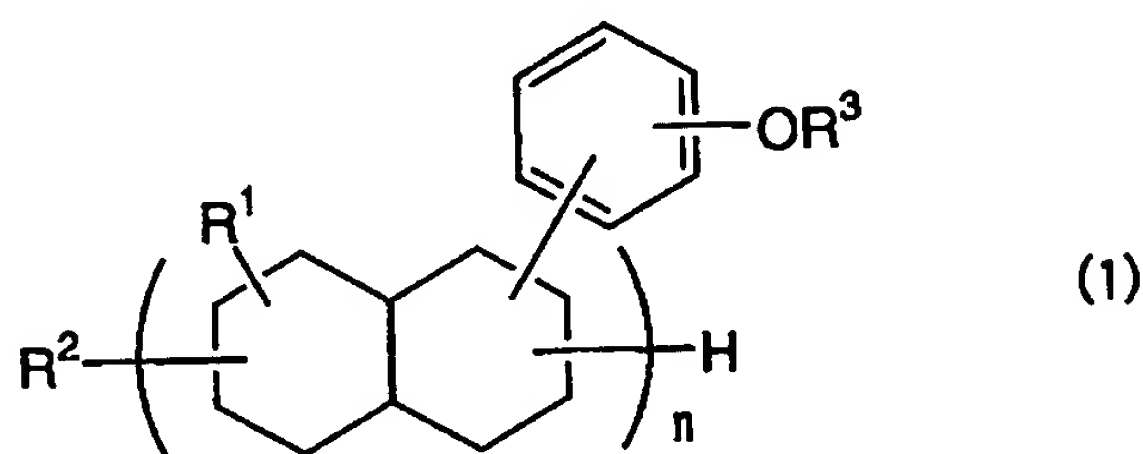
【0014】

さらに、本発明を説明する。

本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物は、下記一般式 (1)

【0015】

【化3】



【0016】

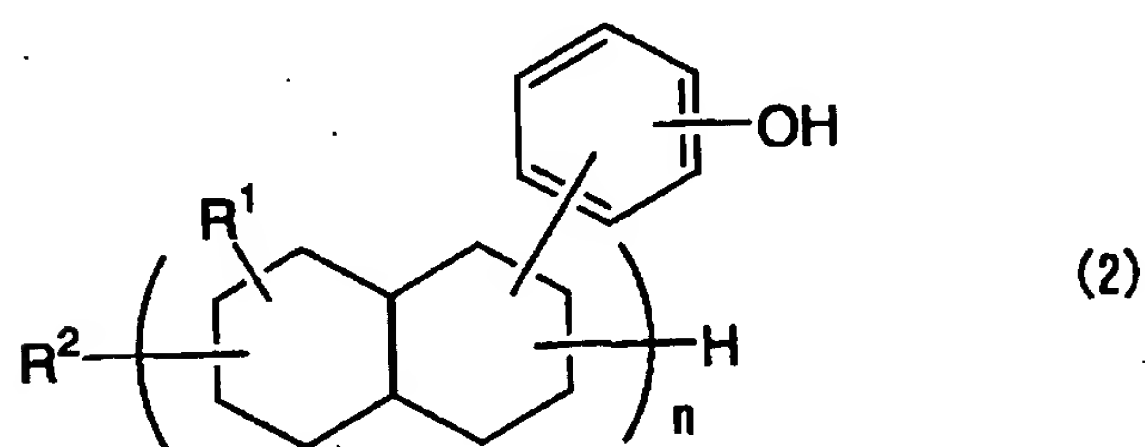
(式中、 $R^1$  はメチル基またはエチル基を示し、 $R^2$  は水素原子または炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基を示し、 $R^3$  は水素原子またはビニルベンジル基を示し (但し、水素原子とビニルベンジル基とのモル比は 60 : 40 ~ 0 : 100 である)、 $n$  は 2 ~ 4 の数を示す) で示されるものである。

【0017】

また本発明は、下記一般式 (2)

【0018】

【化4】



【0019】

(式中、 $R^1$  はメチル基またはエチル基を示し、 $R^2$  は水素原子または炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基を示し、 $n$  は 2 ~ 4 の数を示す) で示されるポリフェノールと、ビニルベンジルハライドとを、アルカリ金属水酸化物の存在下で反応させて得られる、上記一般式 (1) で示されるポリビニルベンジルエーテル化合物を用いてもよい。

## 【 0 0 2 0 】

上記一般式 (1) で示される本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物において、 $R^1$  はメチル基またはエチル基を示し、 $R^2$  は水素原子または炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基、好ましくはベンジル基を表し、 $R^3$  は水素原子またはビニルベンジル基を表すものである。ここで、水素原子とビニルベンジル基とのモル比は 60 : 40 ~ 0 : 100 である。また、 $n$  は 2 ~ 4 の値を有する。本発明の一般式 (1) のポリビニルベンジルエーテル化合物は、例えば、特開平 9 - 3 1 0 0 6 号公報に記載されているように、上記一般式 (2) に示されるポリフェノールと、ビニルベンジルハライドとを反応させることにより合成することができる。

## 【 0 0 2 1 】

一般式 (2) のポリフェノールは、市販されているものを利用することができ、例えば日本石油化学社製 PP - 7 0 0 - 3 0 0、PP - 1 0 0 0 - 1 8 0 等が挙げられる。

## 【 0 0 2 2 】

ビニルベンジルハライドとしては、 $p$ -ビニルベンジルクロライド、 $m$ -ビニルベンジルクロライド、 $p$ -ビニルベンジルクロライドと  $m$ -ビニルベンジルクロライドとの混合体、 $p$ -ビニルベンジルブロマイド、 $m$ -ビニルベンジルブロマイドおよび  $p$ -ビニルベンジルブロマイドと  $m$ -ビニルベンジルブロマイドとの混合体等が挙げられる。中でも好ましくは、 $p$ -ビニルベンジルクロライド、および  $p$ -ビニルベンジルクロライドと  $m$ -ビニルベンジルクロライドとの混合体がい。  $p$ -ビニルベンジルクロライドを使用すると、対称性がよくなり、高融点、高軟化点のポリビニルベンジルエーテル化合物が得られる。また、 $p$ -ビニルベンジルクロライドと  $m$ -ビニルベンジルクロライドとの混合体を使用すると、低融点、低軟化点のポリビニルベンジルエーテル化合物が得られ、作業性が良好となる。

## 【 0 0 2 3 】

ポリフェノールとビニルベンジルハライドとの反応は、とくに制限されるものではないが、例えばポリフェノールとビニルベンジルハライドとを、極性中性溶

媒中、アルカリ金属水酸化物を脱塩酸剤として用い反応させる方法が挙げられる。

【 0 0 2 4 】

ポリフェノールとビニルベンジルハライドとの配合割合は、適宜設計することができるが、例えばモル比として、ポリフェノール：ビニルベンジルハライド＝100：40～100：120であることができる。

【 0 0 2 5 】

極性中性溶媒としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジオキサン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、1,3-ジメトキシプロパン、1,2-ジメトキシプロパン、テトラメチレンスルホン、ヘキサメチルホスホアミド、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトンおよびこれらの混合物が挙げられる。

【 0 0 2 6 】

アルカリ金属水酸化物としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムおよびこれらの混合物等が挙げられる。アルカリ金属水酸化物の配合割合は、例えばフェノール性水酸基1モルに対して1.1～2.0倍モル程度がよい。

【 0 0 2 7 】

反応温度および反応時間は、それぞれ30～100℃で、0.5～20時間であればよい。

【 0 0 2 8 】

これとは別の方法として、相間移動触媒、例えば第4級アンモニウム塩の存在下で、上記ポリフェノールとビニルベンジルハライドとを、水／有機溶剤混合液中、アルカリ金属水酸化物を脱塩酸剤として100℃までの温度で反応させることにより、本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物が得られる。

【 0 0 2 9 】

なお、上記方法で本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物を製造した場合、ポリフェノールとビニルベンジルハライドの配合設計により、出発原料の一つである一般式(2)のポリフェノールにおけるフェノール性水酸基が、すべてビ

ニルベンジル基に置換させないものを作ることができる。この場合、上記反応により得られるものは、本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物と一般式（2）のポリフェノールとの混合体である。本発明においては、特定割合未満、すなわち両者に対して60モル%未満であれば、このポリフェノールは存在していてもよい。しかし、60モル%を超えると、後に行う硬化反応が十分に達成されず、また良好な誘電特性を示さなくなるので好ましくない。

【0030】

一般式（2）のポリフェノール水酸基のビニルベンジル基への置換率は、40～100モル%、好ましくは60～100モル%である。この置換率は、当然のことながら高ければ高いほど望ましい。この置換率は、ポリフェノールと、ビニルベンジルハライドとの配合設計により適宜調整することができる。

【0031】

ポリフェノールの存在が許されない場合は、ポリフェノールとビニルベンジルハライドとの配合設計および適当な手段、例えば溶媒／非溶媒系の組み合わせによる再沈殿精製法により未反応原料等を除去すればよい。

【0032】

本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物は、それ自体あるいは他の共重合可能な単量体と重合および硬化させることにより、広い周波数領域で良好で一定で、且つ温度や吸湿性に依存しにくい誘電特性を示し、さらに耐熱性にも優れる樹脂として使用することができる。

【0033】

共重合可能な単量体としては、例えばスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、ジビニルベンジルエーテル、アリルフェノール、アリルオキシベンゼン、ジアリルフタレート、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、ビニルピロリドン等が挙げられる。これらの単量体の配合割合は、ポリビニルベンジルエーテル化合物に対して、2～50重量%程度である。

【0034】

また、本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物は、既知の熱硬化性樹脂、例えばビニルエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、マレイミド樹脂、ポリフ



フェノールのポリシアナート樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ビニルベンジル化合物等や、既知の熱可塑性樹脂、例えばポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホン、ポリアセタール、ジシクロペンタジエン系樹脂等と組み合わせて使用することも可能である。その配合割合は、本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物に対して5～90重量%程度である。中でも好ましくは、ビニルエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、マレイミド樹脂、ポリフェノールのポリシアナート樹脂、エポキシ樹脂およびこれらの混合物からなる群から選ばれる少なくとも1種である。

## 【0035】

本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物自体、あるいは該化合物と他の単量体または熱硬化性樹脂とを含有してなる硬化性樹脂組成物の重合および硬化は、公知の方法で行うことができる。硬化は、硬化剤の存在下または不存在下のいずれでも可能である。硬化剤を使用する場合は、例えば過酸化ベンゾイル、メチルエチルケトンパーオキシド、ジクミルパーオキシド、*t*-ブチルパーベンゾエート等の公知のラジカル重合開始剤を使用することができる。使用量は、ポリビニルベンジルエーテル化合物100重量部に対して0～10重量部である。

## 【0036】

硬化温度は、硬化剤の使用の有無および硬化剤の種類によっても異なるため一概に規定できないが、20～250℃、好ましくは50～250℃である。温度が20℃未満では、十分な硬化が得られない。

## 【0037】

また、硬化の調整のために、ハイドロキノン、ベンゾキノン、銅塩等を配合できる。

## 【0038】

本発明に用いられる磁性粉は特に限定されるものではないが、具体的にはフェライトまたは強磁性金属粉を挙げることができる。

## 【0039】

フェライトとしては、Mn-Mg-Zn系、Ni-Zn系、Mn-Zn系などであり、Mn-Mg-Zn系、Ni-Zn系などが好ましい。



【 0 0 4 0 】

強磁性金属としては、カーボニル鉄、鉄-シリコン系合金、鉄-アルミ-珪素系合金（商標名：センダスト）、鉄-ニッケル系合金（商標名：パーマロイ）、アモルファス系（鉄系、コバルト系）などが好ましい。

【 0 0 4 1 】

これらを粉末にするための手段は、粉碎、造粒など公知の方法に従えばよい。

【 0 0 4 2 】

磁性粉の粒径は  $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$  であることが好ましく、平均粒径は  $1 \sim 50 \mu\text{m}$  であることが好ましい。このような粒径とすることによって、磁性粉の分散性が良好となり、本発明の効果が向上する。これに対し、磁性粉の粒径が大きくなるとペースト化した際に沈降し易くなり、均一に分散しにくい。また、肉薄の基板、プリプレグを形成しようとした場合に、表面の平滑性を得ることが困難になってくる。粒径をあまり小さくすることは實際上困難であり、 $0.01 \mu\text{m}$  程度が限度である。

【 0 0 4 3 】

磁性粉の粒度は均一であることが好ましく、必要に応じ、ふるい分けなどにより粒度をそろえてもよい。磁性粉の形状は、球形、扁平、楕円形のいずれのものでも良く、その用途により使い分ければよい。また、必要に応じて表面に酸化、カップリング、有機絶縁材のコーティングなどの処理を施してもよい。

【 0 0 4 4 】

さらに、種類、粒度分布の異なる磁性粉を 2 種以上用いてもよい。その際の混合比は任意であり、用途により用いる材料、粒度分布、混合比を調整すればよい。

【 0 0 4 5 】

磁性粉の透磁率  $\mu$  は  $10 \sim 1000000$  であることが好ましい。また、バルクの絶縁性は高い方が基板化した際の絶縁性が向上して好ましい。

【 0 0 4 6 】

本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物と磁性粉との混合比としては、ガラスクロスなどに塗布するペースト段階で、樹脂と磁性粉との比率で示した場合

、次の関係を満たすことが好ましい。

【0047】

ポリビニルベンジルエーテル化合物：磁性粉 = 100 : 100 ~ 100 : 900

すなわち、磁性粉の含有量は 50 ~ 90 wt% であることが好ましい。このような磁性粉の含有量とすることで、本発明の効果が向上する。これに対し、磁性粉の含有量が多くなるとスラリー化して塗工することが困難になり、基板、プリブレグの作製が困難になる。一方、磁性粉の含有量が少なくなると透磁率を確保できなくなる場合があり、磁気特性が低下してしまう。

【0048】

本発明に用いられるガラスクロスは、目的・用途に応じて種々のものであってよく、市販品をそのまま用いることができる。その厚さは  $100\ \mu\text{m}$  以下、特に  $20 \sim 60\ \mu\text{m}$  であることが好ましい。布重量としては、 $120\ \text{g}/\text{m}^2$  以下、特に  $20 \sim 70\ \text{g}/\text{m}^2$  が好ましい。

【0049】

また、層間密着力を高めたり、特性の劣化を防止するため等の理由からカップリング処理などの表面処理を行ってもよい。また、電気的な特性に応じて E ガラスクロス ( $\varepsilon = 7$ 、 $\tan \delta = 0.003$ 、 $1\ \text{GHz}$ )、D ガラスクロス ( $\varepsilon = 4$ 、 $\tan \delta = 0.0013$ 、 $1\ \text{GHz}$ )、H ガラスクロス ( $\varepsilon = 11$ 、 $\tan \delta = 0.003$ 、 $1\ \text{GHz}$ ) 等を使い分けてもよい。

【0050】

使用する金属箔としては、金、銀、銅、アルミニウムなど導電率の良好な金属のなかから好適なものを用いればよい。これらのなかでも特に銅が好ましい。

【0051】

金属箔を作製する方法としては、電解、圧延法等種々の公知の方法を用いることができるが、箔ピール強度をとりたい場合には電解箔を、高周波特性を重視したい場合には、表面凹凸による表皮効果の影響の少ない圧延箔を使用するとよい。

【0052】

金属箔の厚みとしては、 $8 \sim 70 \mu\text{m}$  が好ましく、特に  $12 \sim 35 \mu\text{m}$  が好ましい。

【0053】

本発明においてプリプレグを得るには、所定の配合比とした磁性粉とポリビニルベンジルエーテル化合物とを含み、溶剤に混練してスラリー化したペーストを塗布して、乾燥（Bステージ化）する工程に従う。この場合に用いられる溶剤は揮発性溶剤が好ましく、ペーストの粘度を調整し塗工しやすくする目的で用いられる。混練はボールミル、攪拌等により公知の方法によって行えばよい。ペーストを金属箔上に塗工、またはガラスクロスに含浸することにより、形成することができる。

【0054】

プリプレグの乾燥（Bステージ化）は、含有する磁性粉の含有量などにより適宜調整すればよいが、通常、 $100 \sim 180^\circ\text{C}$ 、 $0.1 \sim 3$  時間とすればよい。乾燥、Bステージ化した後の厚みは  $50 \sim 300 \mu\text{m}$  程度が好ましく、その用途や要求される特性（パターン幅および精度、直流抵抗）等により最適な膜厚に調整すればよい。

【0055】

本発明のプリプレグは、図1または図2に示すような方法により製造することができる。この場合、図1の方法は比較的量産に適しており、図2の方法は、膜厚制御を行い易く、特性の調整が比較的容易に行えるという特徴を有している。図1において、(a)に示すように、ロール状に巻回されたガラスクロス101 aは、このロール101 aから繰り出され、ガイドローラ111を介して塗工槽110に搬送される。この塗工槽110には、溶剤中に分散されている磁性粉とポリビニルベンジルエーテル化合物がスラリー状調整されており、この塗工槽110をガラスクロスが通過すると、上記スラリー中に浸漬され、ガラスクロスに塗工されるとともに、その中のすきまが埋められることになる。

【0056】

塗工槽110を通過したガラスクロスは、ガイドローラ112 a, 112 bを介して乾燥炉120に導入される。乾燥炉に導入された樹脂含浸ガラスクロス

は、所定の温度と時間乾燥され、Bステージ化されるとともに、ガイドローラー 1 2 1 により方向転換して巻取ローラ 1 3 0 に巻回される。

## 【 0 0 5 7 】

そして、所定の大きさに切断されると、(b) に示すように、ガラスクロス 1 0 1 の両面に磁性粉を含有した樹脂が配置されたプリプレグが得られる。

## 【 0 0 5 8 】

さらに、(c) に示すように、得られたプリプレグの上下両面上に銅箔などの金属箔 1 0 3 を配置し、これを加熱・加圧プレスすると、(d) に示すような両面金属箔付き基板が得られる。加熱加圧条件は 1 0 0 ~ 2 0 0 °C の温度、 $9.8 \times 10^5 \sim 7.84 \times 10^6 \text{ Pa}$  ( $10 \sim 80 \text{ kgf/cm}^2$ ) の圧力とすればよく、このような条件下で 0.5 ~ 20 時間程度成形することが好ましい。成形は条件をかえて複数段階に分けて行うことができる。なお、金属箔を設けない場合には、金属箔を配置することなく加熱・加圧プレスすればよい。

## 【 0 0 5 9 】

次に、図 2 の製造方法について説明する。図 2 において、(a) に示すように、磁性粉とポリビニルベンジルエーテル化合物を溶剤中に分散したスラリー 1 0 2 a をドクターブレード 1 5 0 等によってクリアランスを一定に保ちながら銅箔などの金属箔上に塗工する。

## 【 0 0 6 0 】

そして、所定の大きさに切断されると、(b) に示すように、金属箔 1 0 3 の上面に磁性粉を含有した樹脂が配置されたプリプレグが得られる。

## 【 0 0 6 1 】

さらに、(c) に示すように、ガラスクロス 1 0 1 の上下両面に得られたプリプレグ 1 0 2, 1 0 3 をそれぞれ樹脂 1 0 2 側を内面にして配置し、これを加熱・加圧プレスすると、(d) に示すような両面金属箔付き基板が得られる。加熱加圧条件は上記と同様でよい。

## 【 0 0 6 2 】

本発明の基板、およびプリプレグは、上記塗工法以外に材料を混練し、固体状とした混練物を成型することによっても得ることができる。この場合、原料が固

体状であるため、厚みをとりにやすく、比較的厚みのある基板、プリプレグを形成する方法として適している。

【 0 0 6 3 】

混練は、少なくともポリビニルベンジルエーテル化合物の融点以上である必要がある。ポリビニルベンジルエーテル化合物の融点は、通常、 $50 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 程度である。混練は、ボールミル、攪拌、混練機などの公知の方法で行えばよい。その際、必要により溶媒を用いてもよい。また、必要に応じてペレット化、粉末化してもよい。

【 0 0 6 4 】

得られた、ペレット化、粉末化等された混練物を金型を用いて加熱・加圧成型する。成型条件としては、 $100 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、 $0.5 \sim 3$ 時間、 $4.9 \times 10^5 \sim 7.84 \times 10^6 \text{Pa}$  ( $5 \sim 80 \text{kgf/cm}^2$ ) 圧力とすればよい。

【 0 0 6 5 】

この場合に得られるプリプレグの厚みとしては、 $0.05 \sim 5 \text{mm}$ 程度である。プリプレグの厚みは、所望する板厚、磁性粉含有率に応じて適宜調整すればよい。

【 0 0 6 6 】

さらに、上記同様に得られたプリプレグの上下両面上に銅箔などの金属箔を配置し、これを加熱・加圧プレスすると両面金属箔付き基板が得られる。加熱加圧条件は $100 \sim 200^{\circ}\text{C}$ の温度、 $9.8 \times 10^5 \sim 7.84 \times 10^6 \text{Pa}$  ( $10 \sim 80 \text{kgf/cm}^2$ ) の圧力とすればよく、このような条件下で $0.5 \sim 20$ 時間程度成形することが好ましい。成形は条件をかえて複数段階に分けて行うことができる。なお、金属箔を設けない場合には、金属箔を配置することなく加熱・加圧プレスすればよい。

【 0 0 6 7 】

このようにして得られる成形材料としての基板（有機複合材料）は、透磁率および誘電率の高周波数特性に優れる。また絶縁材として耐えうる絶縁特性に優れる。さらには、後述のように銅箔付基板とした場合、銅箔との接着強度が大きい。また半田耐熱性等の耐熱性に優れる。

## 【0068】

本発明のプリプレグは銅箔と重ねて加熱加圧して成形することにより銅箔付基板を形成することができる。この場合の銅箔の厚さは12～35 $\mu\text{m}$ 程度である。

このような銅箔付基板には、両面パターンニング基板や多層基板などがある。

## 【0069】

図3、図4には両面パターンニング基板形成例の工程図を示す。図3、図4に示されるように、所定厚さのプリプレグ1と所定厚さの銅(Cu)箔2とを重ねて加圧加熱して成形する(工程A)。次にスルーホールをドリリングにより形成する(工程B)。形成したスルーホールに銅(Cu)メッキを施し、メッキ膜4を形成する(工程C)。さらに両面の銅箔2にパターンニングを施し、導体パターン21を形成する(工程D)。その後、図3に示されるように、外部端子等の接続のためのメッキを施す(工程E)。この場合のメッキはNiメッキ後にさらにPdメッキを施す方法、Niメッキ後にさらにAuメッキを施す方法(メッキは電解または無電解メッキ)、半田レベラーを用いる方法により行われる。

## 【0070】

図5、図6には多層基板形成例の工程図であり、4層積層する例が示されている。図5、図6に示されるように、所定厚さのプリプレグ1と所定厚さの銅(Cu)箔2とを重ねて加圧加熱して成形する(工程a)。次に両面の銅箔2にパターンニングを施し、導体パターン21を形成する(工程b)。このようにして得られた両面パターンニング基板の両面に、さらに所定厚さのプリプレグ1と銅箔2とを重ねて、同時に加圧加熱して成形する(工程c)。次にスルーホールをドリリングにより形成する(工程d)。形成したスルーホールに銅(Cu)メッキを施し、メッキ膜4を形成する(工程e)。さらに両面の銅箔2にパターンニングを施し、導体パターン21を形成する(工程f)。その後図5に示されるように、外部端子との接続のためのメッキを施す(工程g)。この場合のメッキはNiメッキ後にさらにPdメッキを施す方法、Niメッキ後にさらにAuメッキを施す方法(メッキは電解または無電解メッキ)、半田レベラーを用いる方法により行われる。

【0071】

上記の加熱加圧の成形条件は、 $100 \sim 200^{\circ}\text{C}$ の温度、 $9.8 \times 10^5 \sim 7.84 \times 10^6 \text{Pa}$  ( $10 \sim 80 \text{kgf/cm}^2$ )の圧力で、 $0.5 \sim 20$ 時間とすることが好ましい。

【0072】

本発明では、前記例に限らず、種々の基板を形成することができる。例えば、成形材料としての基板や、銅箔付基板とプリプレグとを用い、プリプレグを接着層として多層化することも可能である。

【0073】

また、プリプレグや成形材料としての基板と銅箔とを接着する態様において、前述の磁性粉とポリビニルベンジルエーテル化合物とブチルカルビトールアセテート等の高沸点溶剤とを混練して得られた磁性材料ペーストをパターンニングした基板の上にスクリーン印刷等にて形成してもよく、これにより特性の向上を図ることができる。こうした磁性材料ペースト中の磁性粉含有量は $50 \sim 90 \text{wt}\%$ 、ポリビニルベンジルエーテル化合物は $3 \sim 50 \text{wt}\%$ 、溶剤：残部であることが好ましい。また塗膜の厚さは成形後の基板において $30 \sim 150 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0074】

【実施例】

以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

<実施例1>〔フェライト系複合磁性材料〕

磁性粉にフェライト粉として $\text{Mn}-\text{Mg}-\text{Zn}$ 系フェライト ( $\mu 320$ )、平均粒径 $3 \mu\text{m}$ を用い、これとポリビニルベンジルエーテル化合物とをトルエン中に溶解し、スラリーを作成した。混練はボールミル中にて攪拌した。このときの混合比はポリビニルベンジルエーテル化合物に対してフェライト粉を $65 \text{wt}\%$ と、 $80 \text{wt}\%$ 混合したサンプルを作成した。

【0075】

得られたスラリーを厚さ $35 \mu\text{m}$ の電解銅箔上にドクターブレードを用いて塗工し、 $110^{\circ}\text{C}$ 、2時間で乾燥し、プリプレグを得た。乾燥後の複合磁性材料の



膜厚は  $150\text{ }\mu\text{m}$  であった。

【0076】

厚さ  $38\text{ }\mu\text{m}$ 、布重量  $24.8\text{ g/m}^2$  のガラスクロス（品番：106、有沢製作所）を用意し、前記プリプレグを、このガラスクロスの上下両面に金属面が外側となるように配置して、下記条件にてプレス成形を行い、両面金属箔付き基板を得た。

$120^{\circ}\text{C}/30\text{分} \rightarrow 150^{\circ}\text{C}/30\text{分} \rightarrow 180^{\circ}\text{C}/30\text{分} \rightarrow 200^{\circ}\text{C}/30\text{分}$

プレス圧： $3.43 \times 10^6\text{ Pa}$  ( $35\text{ kgf/cm}^2$ )

【0077】

得られた両面金属箔付き基板の厚みは  $0.30\text{ mm}$  であった。

【0078】

得られた各サンプルの誘電率（1MHz、100MHz）、誘電正接（100MHz）、体積抵抗率、透磁率の周波数特性を測定した。結果を図7～図11に示す。

【0079】

<比較例1>

実施例1において、ポリビニルベンジルエーテル化合物に代えてフェノールノボラック型エポキシ樹脂を用い、溶媒としてメチルエチルケトン（MEK）を用いた。このときの混合比はフェノールノボラック型エポキシ樹脂に対してフェライト粉を、65wt%と80wt%混合したサンプルを作成した。その他は実施例1と同様にしてスラリーを調整した。

【0080】

得られたスラリーを厚さ  $35\text{ }\mu\text{m}$  の電解銅箔上にドクターブレードを用いて塗工し、 $120^{\circ}\text{C}$ 、20分で乾燥し、プリプレグを得た。乾燥後の複合磁性材料の膜厚は  $150\text{ }\mu\text{m}$  であった。

【0081】

厚さ  $38\text{ }\mu\text{m}$ 、布重量  $24.8\text{ g/m}^2$  のガラスクロス（品番：106、有沢製作所）を用意し、前記プリプレグを、このガラスクロスの上下両面に金属面が外側となるように配置して、下記条件にてプレス成形を行い、両面金属箔付き基板を得た。



1 1 0℃ / 3 0 分 + 1 8 0℃ / 6 0 分

プレス圧 :  $3.92 \times 10^6 \text{ Pa}$  ( $40 \text{ kgf/cm}^2$ )

【0082】

得られた両面金属箔付き基板の厚みは 0.30 mm であった。

【0083】

得られた各サンプルの誘電率 (1 MHz, 1 0 0 MHz)、誘電正接 (1 0 0 MHz)、体積抵抗率、透磁率の周波数特性を測定した。結果を図 7 ~ 図 1 1 に示す。

【0084】

図 7 ~ 1 1 から明らかなように、本発明サンプルは、誘電率が 2 0 ~ 2 5 % 低減し、誘電正接も低くなっていることがわかる。これは、ベースとなるポリビニルベンジルエーテル化合物の誘電率、誘電正接によるものと考えられる。また、体積抵抗率もエポキシ樹脂と同等以上の値を確保できていることがわかる。透磁率は、表記の値が wt% であるため若干異なっているが、体積含有率に換算するとほぼ同じ値となる。周波数特性は、複合磁性材料の利点である GHz 帯域まで透磁率実成分が残存し、透磁率虚成分が 1 GHz 付近にピークがあり、バルクのフェライトにはない高周波領域での使用が期待できる。

【0085】

<実施例 2> [強磁性金属系複合磁性材料]

実施例 1 において、磁性材料として長さ  $50 \mu\text{m}$ 、厚み  $0.2 \sim 0.3 \mu\text{m}$  の Fe-Si-Cr 系扁平粉を用い、その他は実施例 1 と同様にしてスラリー状のペーストを得た。その際、金属粉の配合比をそれぞれ 5 0 wt%、7 0 wt% としたサンプルを作製した。

【0086】

得られたスラリーを厚さ  $35 \mu\text{m}$  の電解銅箔上にドクターブレードを用いて塗工し、1 1 0℃、2 時間で乾燥し、プリプレグを得た。乾燥後の複合磁性材料の膜厚は  $150 \mu\text{m}$  であった。

【0087】

厚さ  $38 \mu\text{m}$ 、布重量  $24.8 \text{ g/m}^2$  のガラスクロス (品番 : 1 0 6、有沢製作所) を用意し、前記プリプレグを、このガラスクロスの上下両面に金属面が外

側となるように配置して、下記条件にてプレス成形を行い、両面金属箔付き基板を得た。

120℃／30分→150℃／30分→180℃／30分→200℃／30分

プレス圧：3.43×10<sup>6</sup>Pa（35kgf／cm<sup>2</sup>）

【0088】

得られた両面金属箔付き基板の厚みは0.30mmであった。

【0089】

得られた各サンプルの透磁率、誘電率（100MHz）および透磁率の周波数特性を測定した。結果を図12、図13、図14に示す。

【0090】

<比較例2>〔強磁性金属系複合磁性材料〕

実施例2において、ポリビニルベンジルエーテル化合物に代えてフェノールノボラック型エポキシ樹脂を用い、溶媒としてメチルエチルケトン（MEK）を用いた。このときの混合比はフェノールノボラック型エポキシ樹脂に対して金属粉を、50wt%と70wt%混合したサンプルを作成した。その他は実施例2と同様にしてスラリーを調整した。

【0091】

得られたスラリーを厚さ35μmの電解銅箔上にドクターブレードを用いて塗工し、120℃、20分で乾燥し、プリプレグを得た。乾燥後の複合磁性材料の膜厚は150μmであった。

【0092】

厚さ38μm、布重量24.8g／m<sup>2</sup>のガラスクロス（品番：106、有沢製作所）を用意し、前記プリプレグを、このガラスクロスの上下両面に金属面が外側となるように配置して、下記条件にてプレス成形を行い、両面金属箔付き基板を得た。

110℃／30分+180℃／60分

プレス圧：3.92×10<sup>6</sup>Pa（40kgf／cm<sup>2</sup>）

【0093】

得られた両面金属箔付き基板の厚みは0.30mmであった。

## 【0094】

得られた各サンプルの透磁率、誘電率（100MHz）および透磁率の周波数特性を測定した。結果を図12、図13、図14に示す。

## 【0095】

図から明らかなように、フェライト粉を用いた実施例1のサンプルと比較して、誘電率が30～45%低下しているのがわかる。これは、フェライトと比較すると、金属粉の誘電率が高いことと、扁平形状であるために、誘電率がより直列接続に近い形になることによるものと考えられる。つまり、ドクターブレード法等を用いて形成された複合材料中では、金属粉が配向していて、その配向されている方向においてはベースとなる樹脂割合が多くなり、その誘電率がより支配的になるためであると考えられる。従って、同じ含有量ではフェライト粉を用いた場合より誘電率が低くなる。

## 【0096】

## ＜実施例3＞〔フェライト系複合磁性材料〕

磁性粉にフェライト粉としてMn-Mg-Zn系フェライト（ $\mu 320$ ）、平均粒径 $3\mu\text{m}$ を用い、これとポリビニルベンジルエーテル化合物とをトルエン中に溶解し、スラリーを作成した。このスラリーを90℃、15時間で乾燥し、粉砕器にて粉砕して磁性材料+ビニルベンジル樹脂の混練材料を得た（粉末）。このときの混合比はポリビニルベンジルエーテル化合物に対してフェライト粉を65wt%と、80wt%混合したサンプルを作成した。

## 【0097】

この原料粉末を金型に所定量投入し、120℃、30分、 $2.94 \times 10^6 \text{Pa}$ （ $30 \text{kgf/cm}^2$ ）の条件でプレス成形してプリプレグを得た。得られたプリプレグの厚みは1mmであった。

## 【0098】

得られたプリプレグの両面に厚さ $18\mu\text{m}$ の銅箔を配置し、てこのプリプレグを挟み、120℃/30分→150℃/30分→180℃/30分→200℃/30分のステップキュア（ $3.43 \times 10^6 \text{Pa}$ （ $35 \text{kgf/cm}^2$ ））にてプレス成形した。得られた両面金属箔付き基板の厚みは1.02mmであった。

【0099】

得られた各サンプルの誘電率（1 MHz）を測定した。結果を図 15 に示す。

【0100】

### <比較例 3>

実施例 3 において、ポリビニルベンジルエーテル化合物に代えてフェノールノボラック型エポキシ樹脂を用い、溶媒としてメチルエチルケトン（MEK）を用いた。このときの混合比はフェノールノボラック型エポキシ樹脂に対してフェライト粉を、65 wt%と80 wt%混合したサンプルを作成した。その他は実施例 3 と同様にして原料粉末を調整した。

【0101】

この原料粉末を金型に所定量投入し、120℃、30分、 $2.94 \times 10^6 \text{ Pa}$ （30 kgf/cm<sup>2</sup>）の条件でプレス成形してプリプレグを得た。得られたプリプレグの厚みは1 mmであった。

【0102】

得られたプリプレグの両面に厚さ18 μm の銅箔を配置し、てこのプリプレグを挟み、120℃/30分→150℃/30分→180℃/30分→200℃/30分のステップキュア（ $3.43 \times 10^6 \text{ Pa}$ （35 kgf/cm<sup>2</sup>））にてプレス成形した。得られた両面金属箔付き基板の厚みは1.02 mmであった。

【0103】

得られた各サンプルの誘電率（1 MHz）を測定した。結果を図 15 に示す。

【0104】

図から明らかなように、エポキシ系の比較サンプルに比べ、誘電率が20～25%低下しているのがわかる。これは、ベースとなる樹脂の誘電率の影響によるものと考えられる。なお、実施例 1 と同様にして実施例 3 比較例 3 において磁気特性を測定したところ、実施例 1 および比較例 1 とほぼ同様の結果が得られた。

【0105】

### <実施例 4>〔フェライト系複合磁性材料を用いたコイルの特性評価〕

実施例 1、比較例 1 で作成したサンプル（両面金属箔付き基板）を用いて図 16 に示すような形状で、3.2 × 1.6 mmの大きさのコイルアレイ（4 連）を作

成した。なお、図 1 6 において、(a) は平面図、(b) は裏面図、(c) はレジンを塗布した状態を示す平面図である。図 1 6 において、基板本体 9 1 に、プリントパターン 9 2 が形成され、さらにベースレジン 9 3 が塗布されている。

【0 1 0 6】

作成方法としては、両面パターンニング基板を作成した後、ベースレジンとして実施例 1、比較例 1 のフェライト粉を 6 5 wt% 含有する複合磁性材ペーストをスクリーン印刷し、熱硬化させてコイルとした。得られたコイルの膜厚は 7 0  $\mu\text{m}$ 、製品高さは 0. 4 4 mm であった。得られた、コイルの周波数特性を測定した結果を図 1 7 に示す。

【0 1 0 7】

図 1 7 から明らかなように、インピーダンス（図の上方の曲線：実線）、リアクタンス（図の下方の曲線：破線）周波数特性ピークは、ビニルベンジルを用いたサンプルの法が約 4 0 0 MHz 高周波側に延びていることがわかる。これは、基板材料の誘電率が低く、コイルの浮遊容量が小さくなったためであり、磁気特性を生かしたコイル作成において、より複合材料の利点である高周波特性を最大限に生かせる誘電特性が得られていることがわかる。

【0 1 0 8】

【発明の効果】

以上のように本発明によれば、

- (1) 低誘電率、低誘電正接の複合磁性基板およびプリプレグを提供でき、
- (2) ガラス転移点、分解開始点温度の高い高耐熱性複合磁性基板およびプリプレグを提供でき、
- (3) 低吸水性で、誘電率、誘電正接の変化の少ない複合磁性基板およびプリプレグを提供でき、
- (4) 銅箔などの金属箔との密着性に優れ、なおかつ肉薄で通常基板作成工程により製造可能な複合磁性基板およびプリプレグを提供でき、
- (5) 誘電率が GHz の周波数帯域まで一定である複合磁性基板およびプリプレグを提供でき、
- (6) 誘電率の温度依存性の少ない複合磁性基板およびプリプレグを提供するこ

とができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の銅箔付基板の形成例を示す工程図である。

【図 2】

本発明の銅箔付基板の形成例を示す他の工程図である。

【図 3】

本発明の銅箔付基板の形成例を示す工程図である。

【図 4】

本発明の銅箔付基板の形成例を示す他の工程図である。

【図 5】

本発明の多層基板の形成例を示す工程図である。

【図 6】

本発明の多層基板の形成例を示す工程図である。

【図 7】

本発明と比較例の基板（フェライト粉含有成形材料）のフェライト粉の含有率による誘電率（1 MHz）を示すグラフである。

【図 8】

本発明と比較例の基板（フェライト粉含有成形材料）のフェライト粉の含有率による誘電率（1 0 0 MHz）を示すグラフである。

【図 9】

本発明と比較例の基板（フェライト粉含有成形材料）のフェライト粉の含有率による誘電正接（1 0 0 MHz）を示すグラフである。

【図 1 0】

本発明と比較例の基板（フェライト粉含有成形材料）のフェライト粉の含有率による体積抵抗率を示すグラフである。

【図 1 1】

本発明と比較例の基板（フェライト粉含有成形材料）のフェライト粉の含有率による透磁率の周波数特性を示すグラフである。

【図 1 2】

本発明と比較例の基板（金属粉含有成形材料）の金属粉の含有率による透磁率を示すグラフである。

【図 1 3】

本発明と比較例の基板（金属粉含有成形材料）の金属粉の含有率による誘電率を示すグラフである。

【図 1 4】

本発明と比較例の基板（金属粉含有成形材料）の金属粉の含有率による透磁率の周波数特性を示すグラフである。

【図 1 5】

本発明と比較例の基板（両面金属箔付き）の誘電率を示すグラフである。

【図 1 6】

本発明の基板素子（コイル）の表側の導体パターンを示す概略図で、（a）は表側の導体パターン、（b）は裏側の導体パターン、（c）はペーストパターンを設けた状態を示す。

【図 1 7】

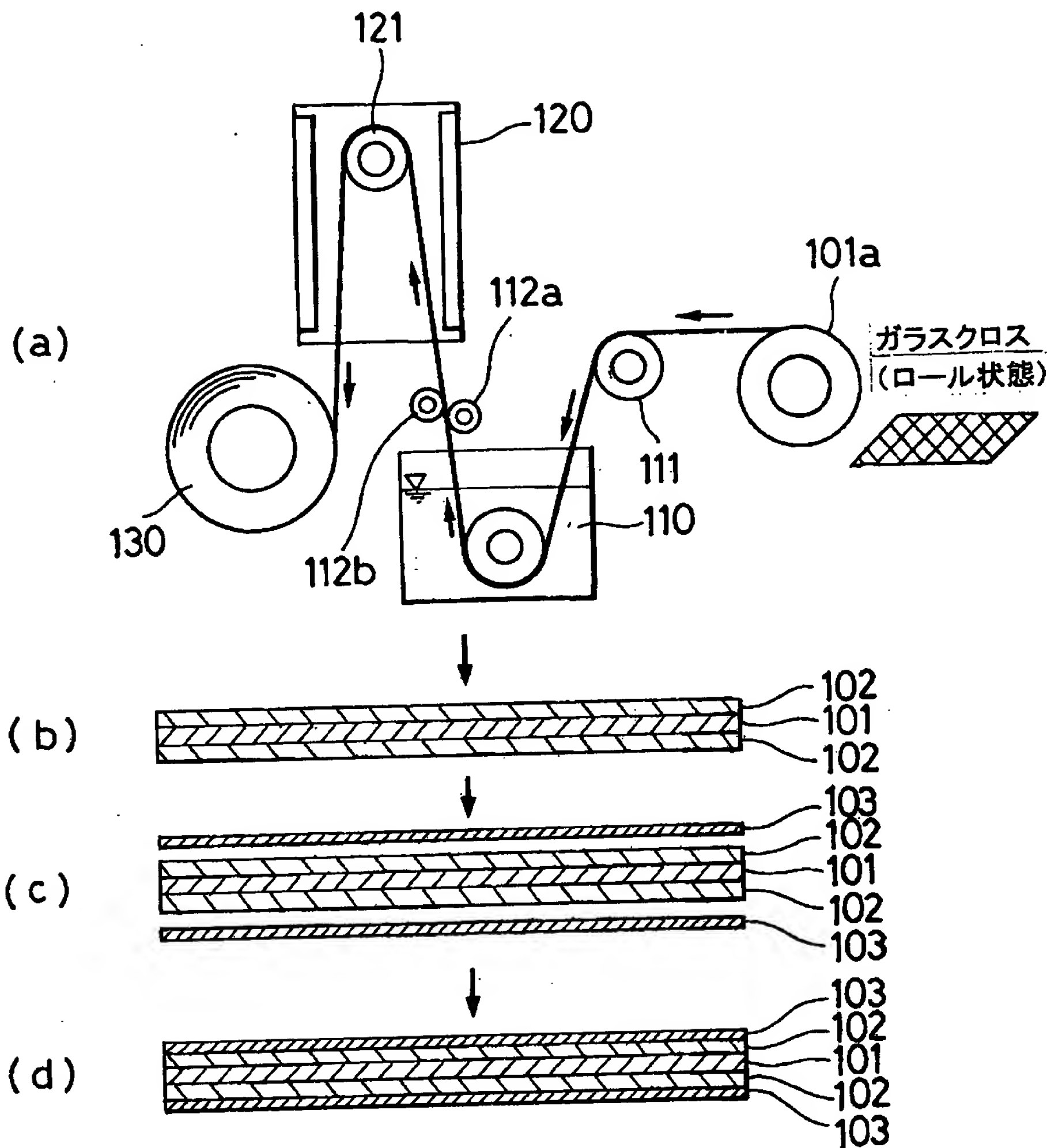
基板素子のインピーダンスとリアクタンスの周波数特性を示すグラフである。

【符号の説明】

- 1 プリプレグ
- 2 Cu箔
- 3 スルーホール
- 4 Cuメッキ膜
- 2 1 導体パターン

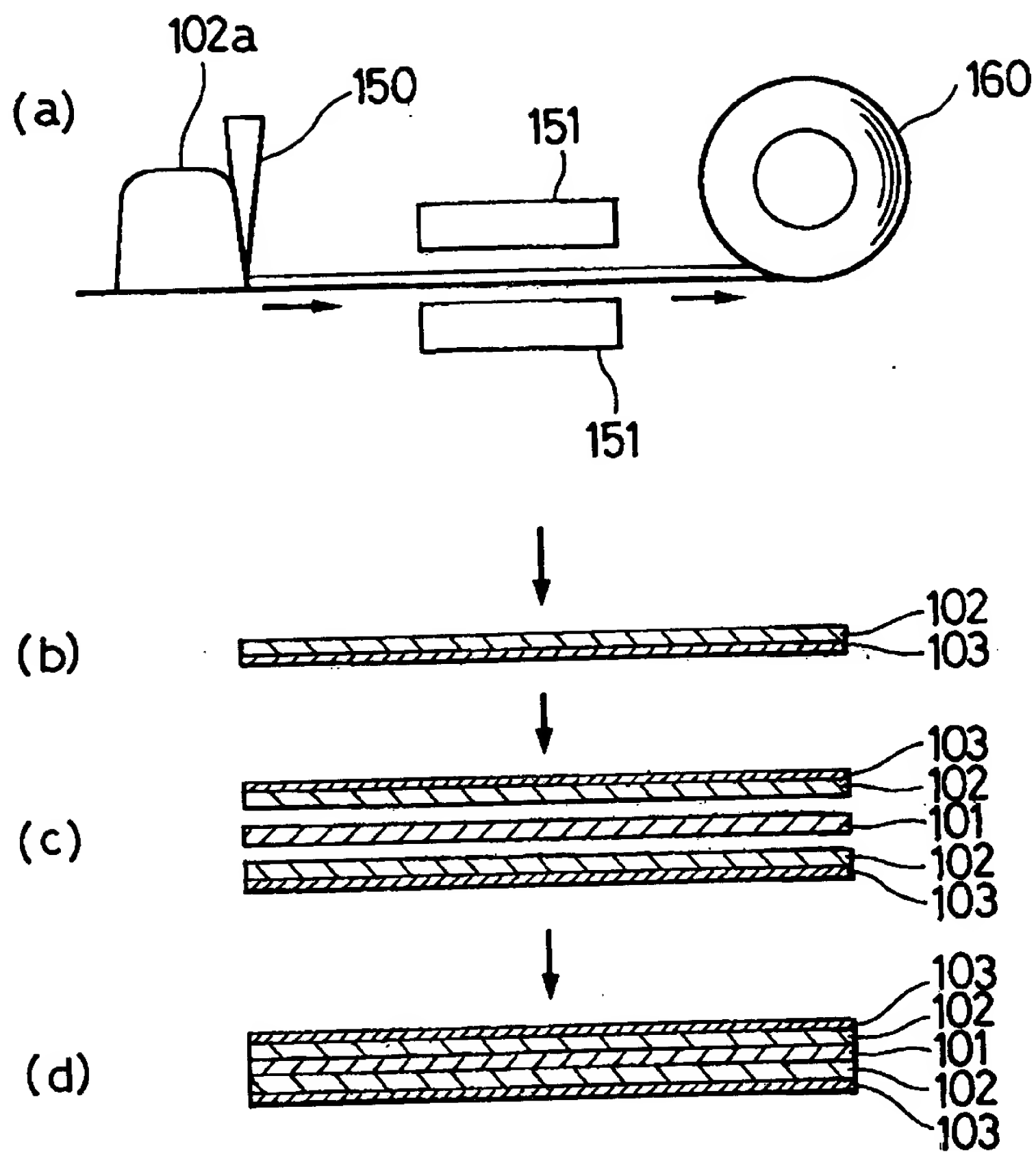
【書類名】 図面

【図 1】

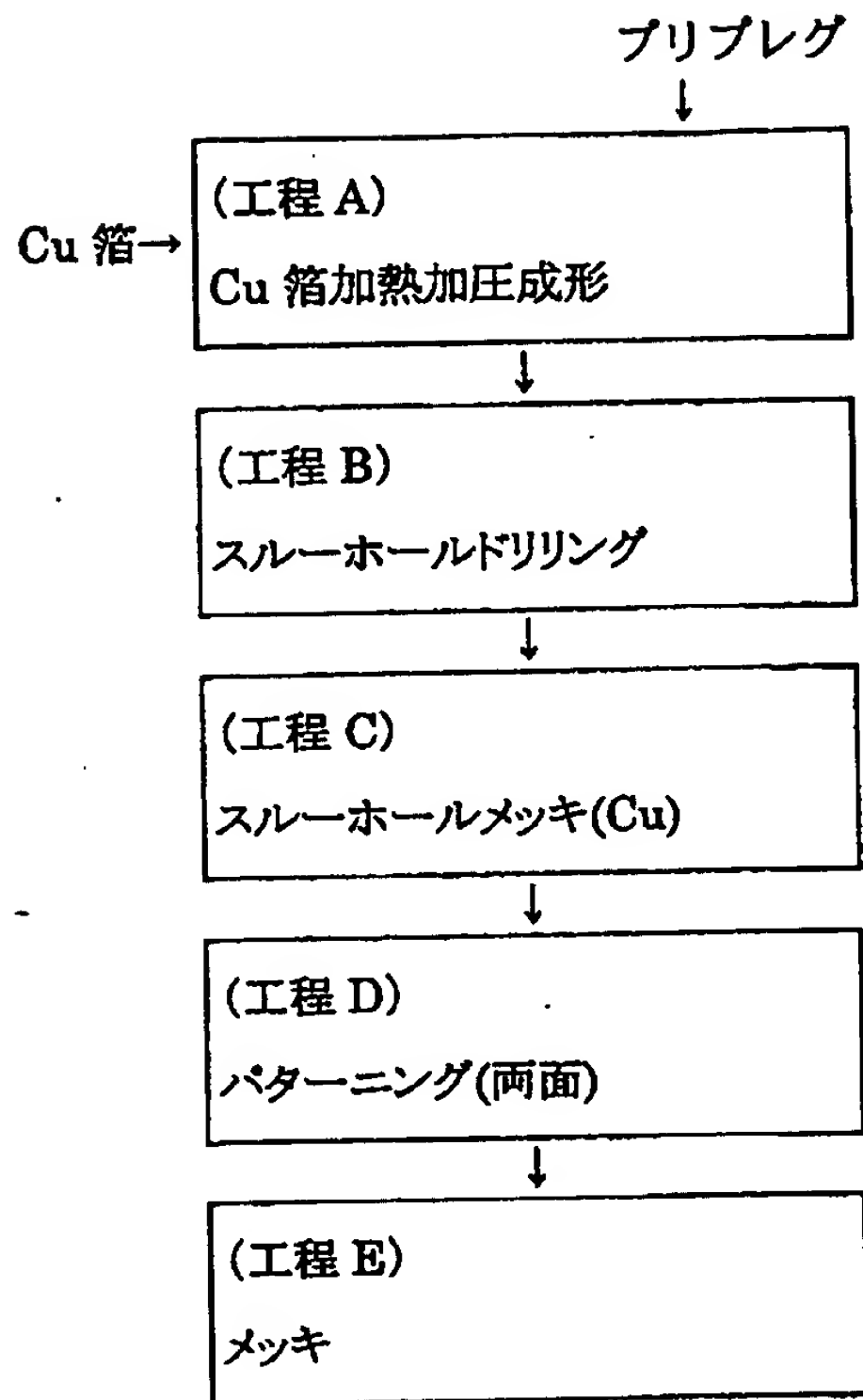




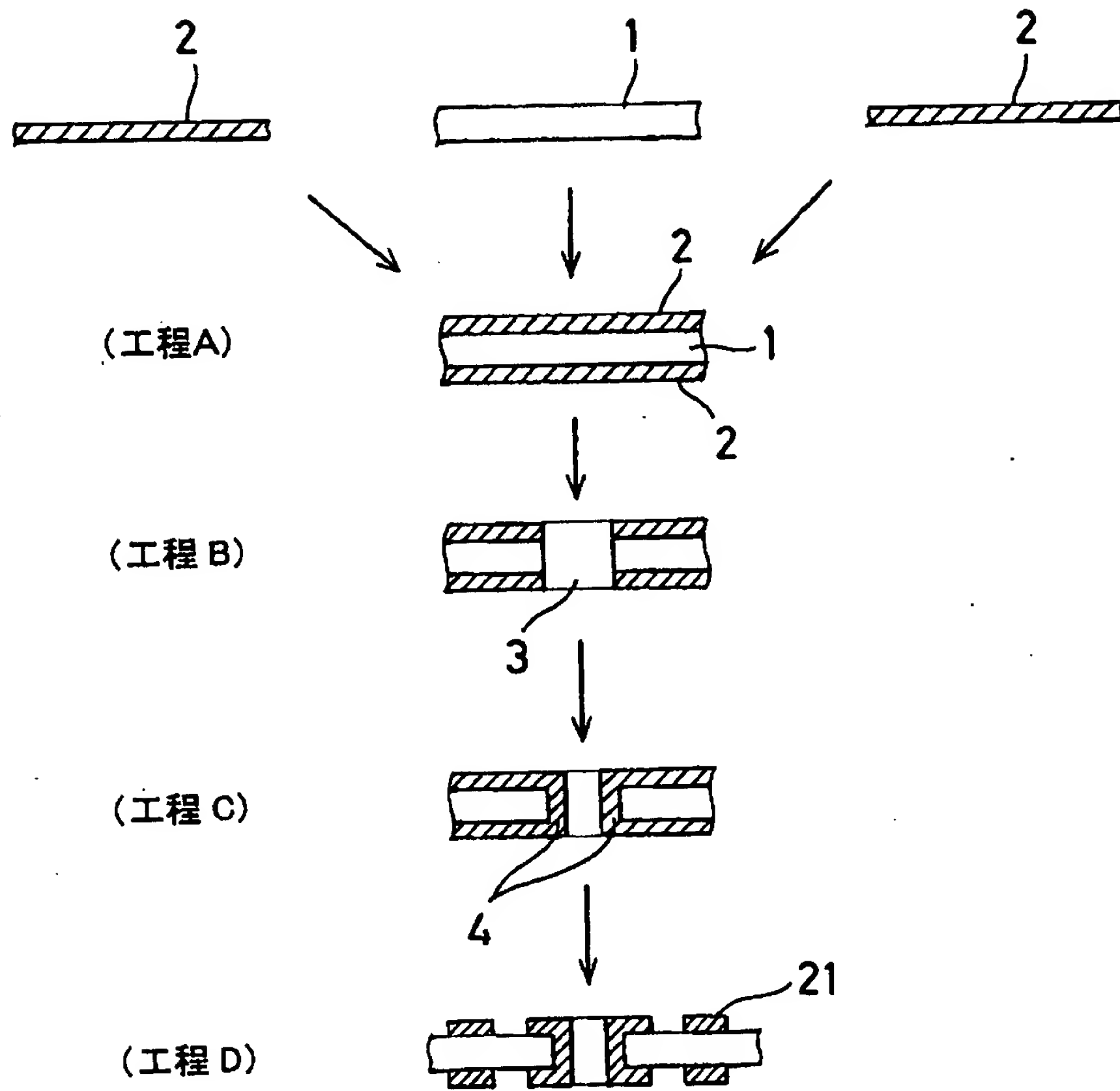
【図 2】



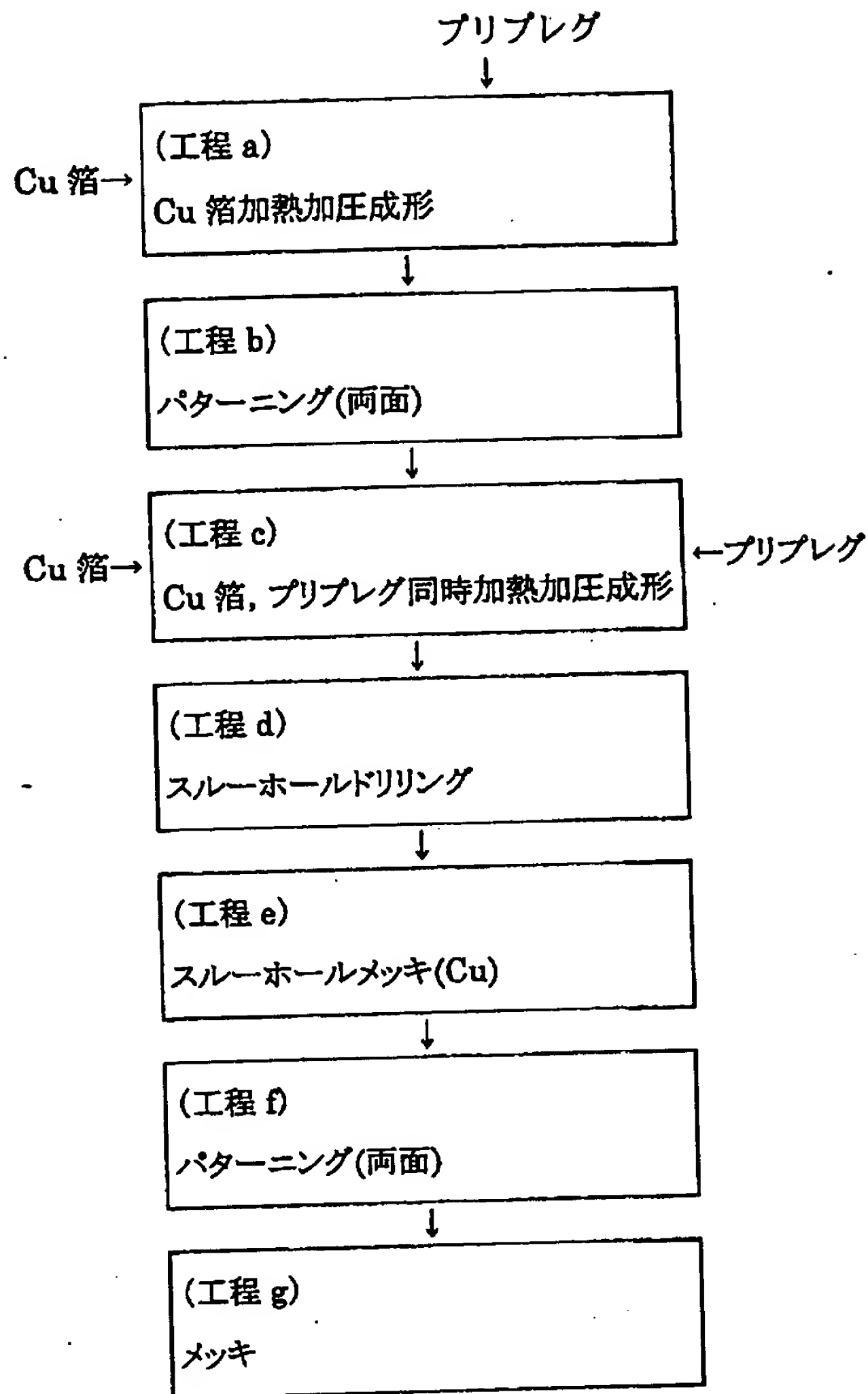
【図 3】



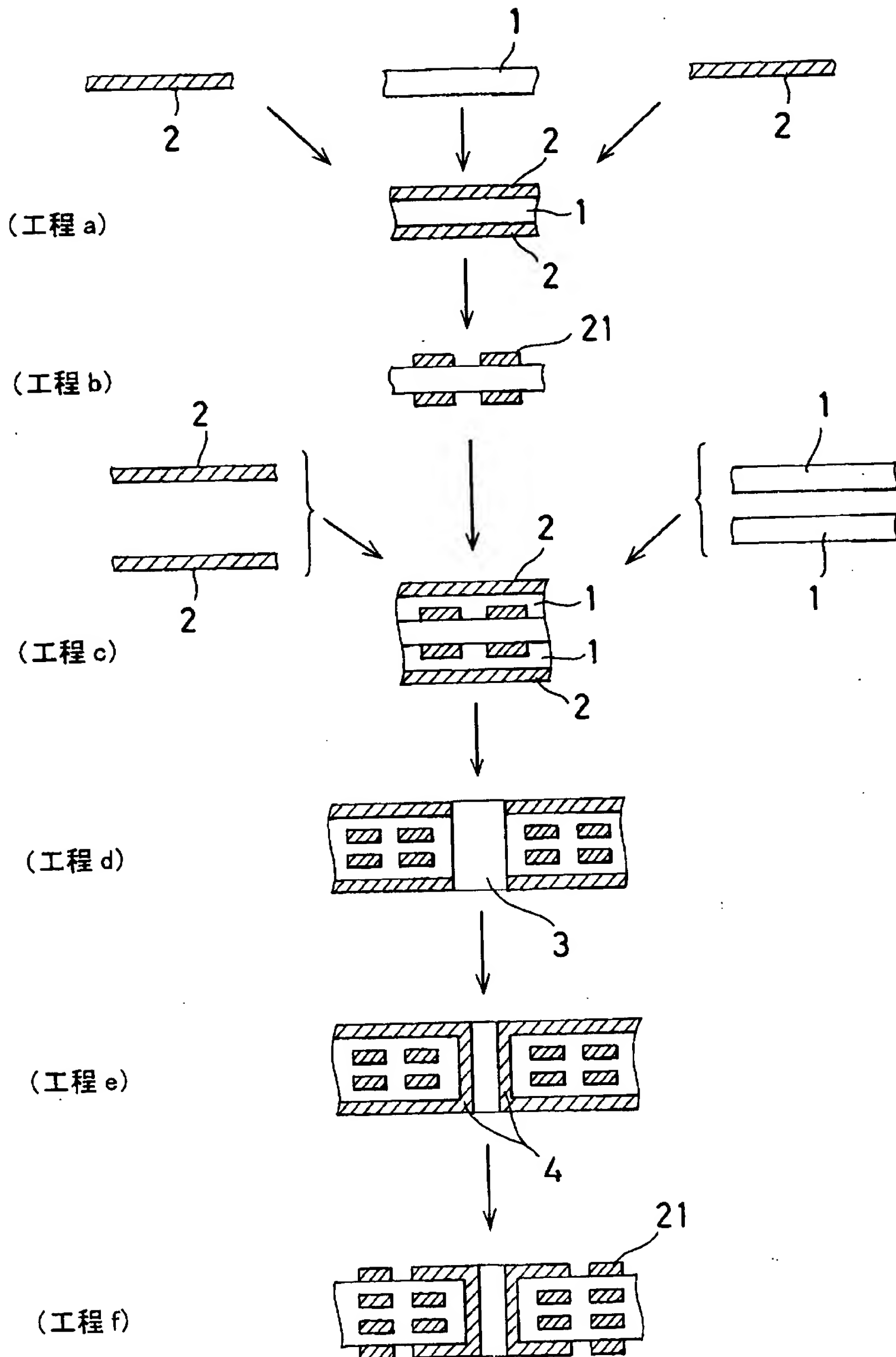
【図 4】



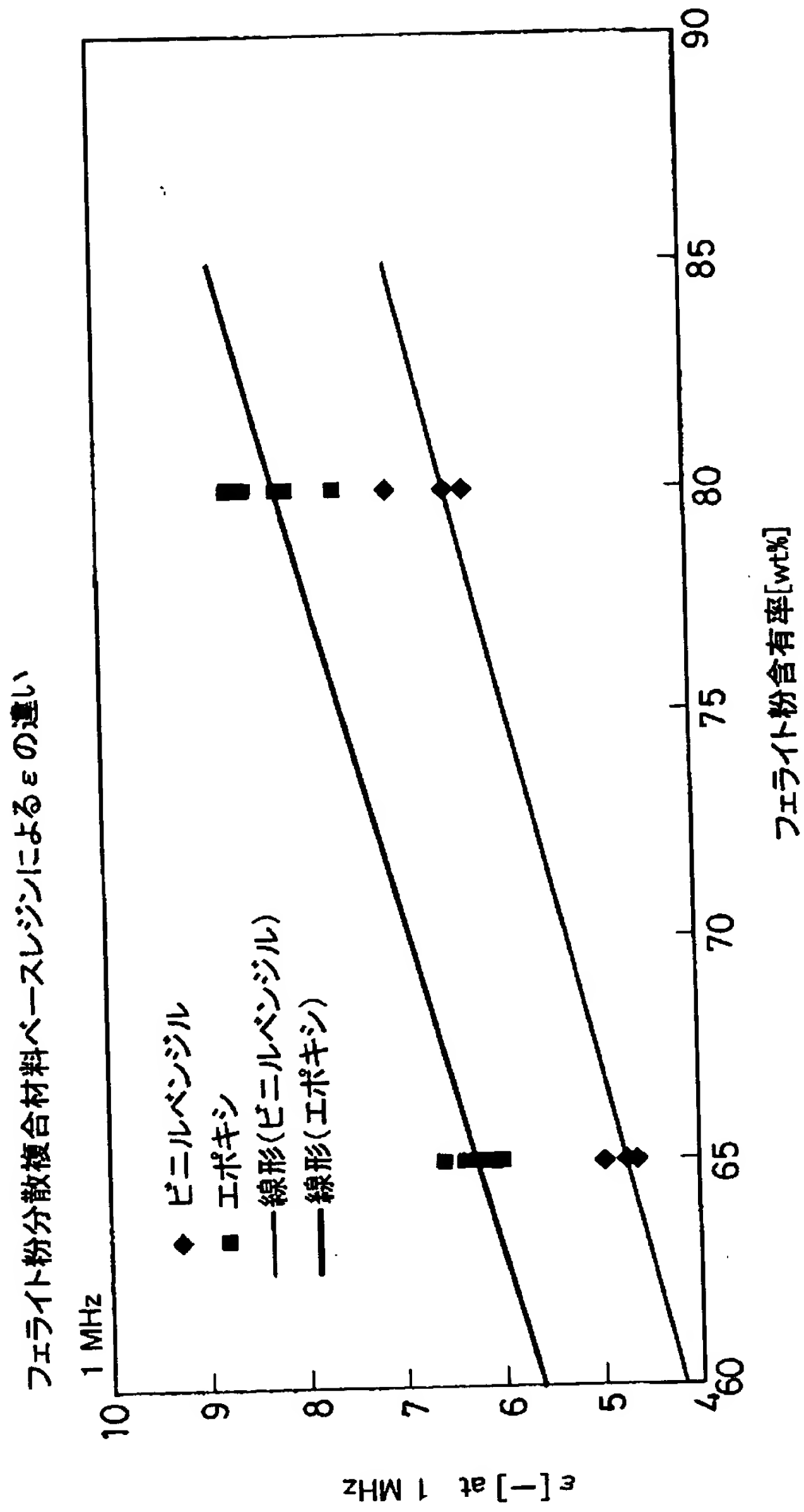
【図 5】



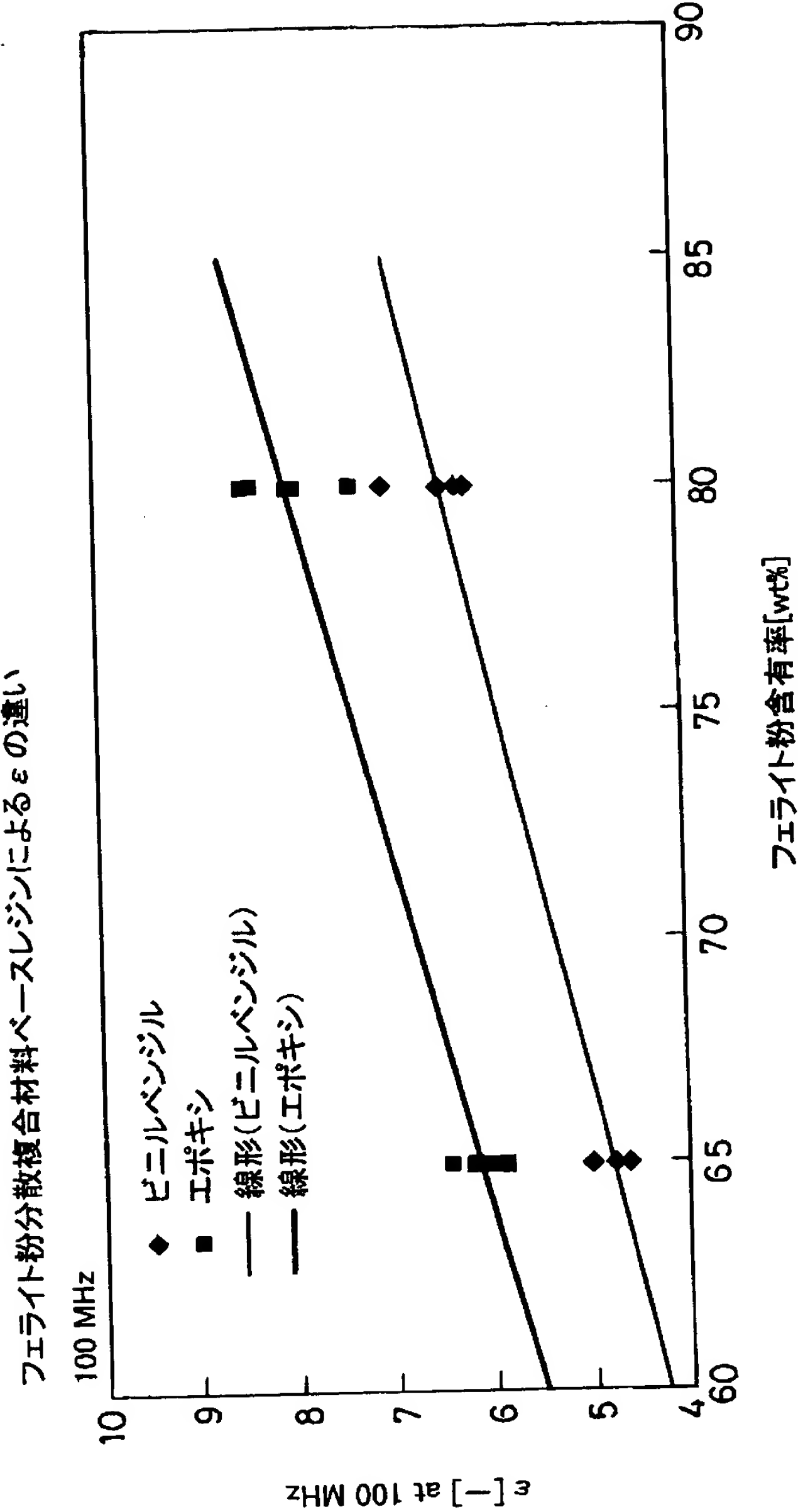
【図 6】



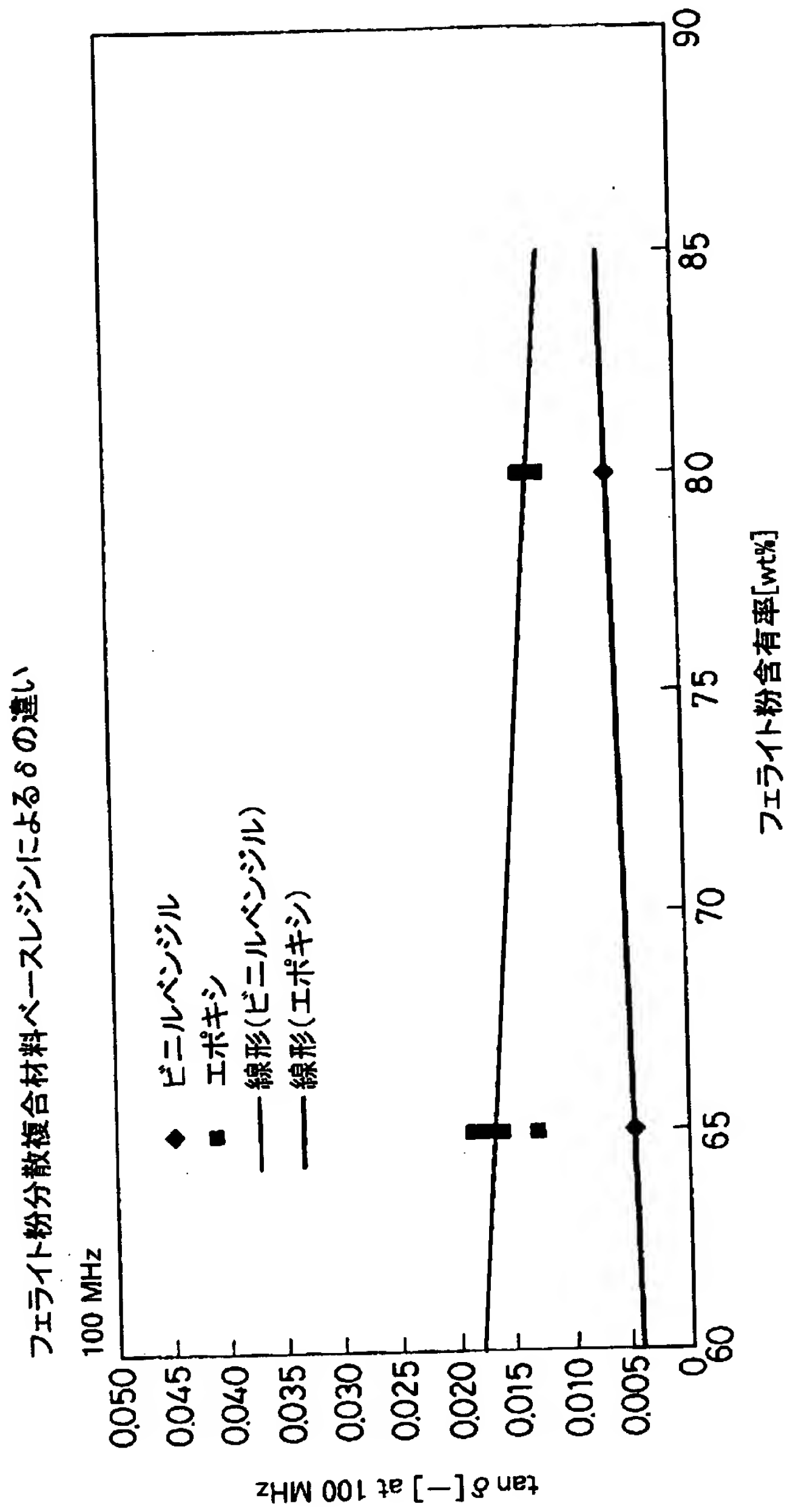
【図 7】



【図 8】

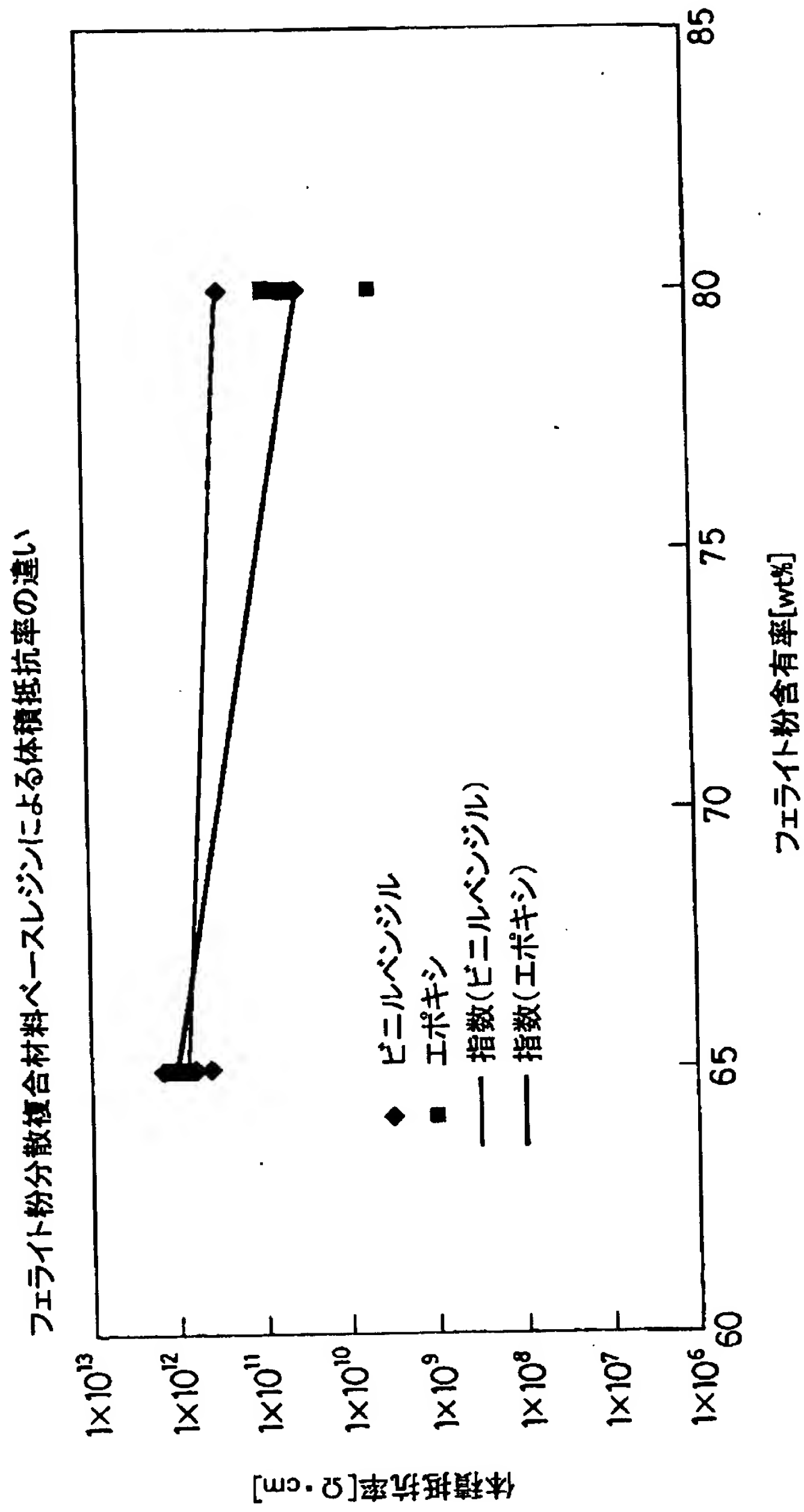


【図 9】

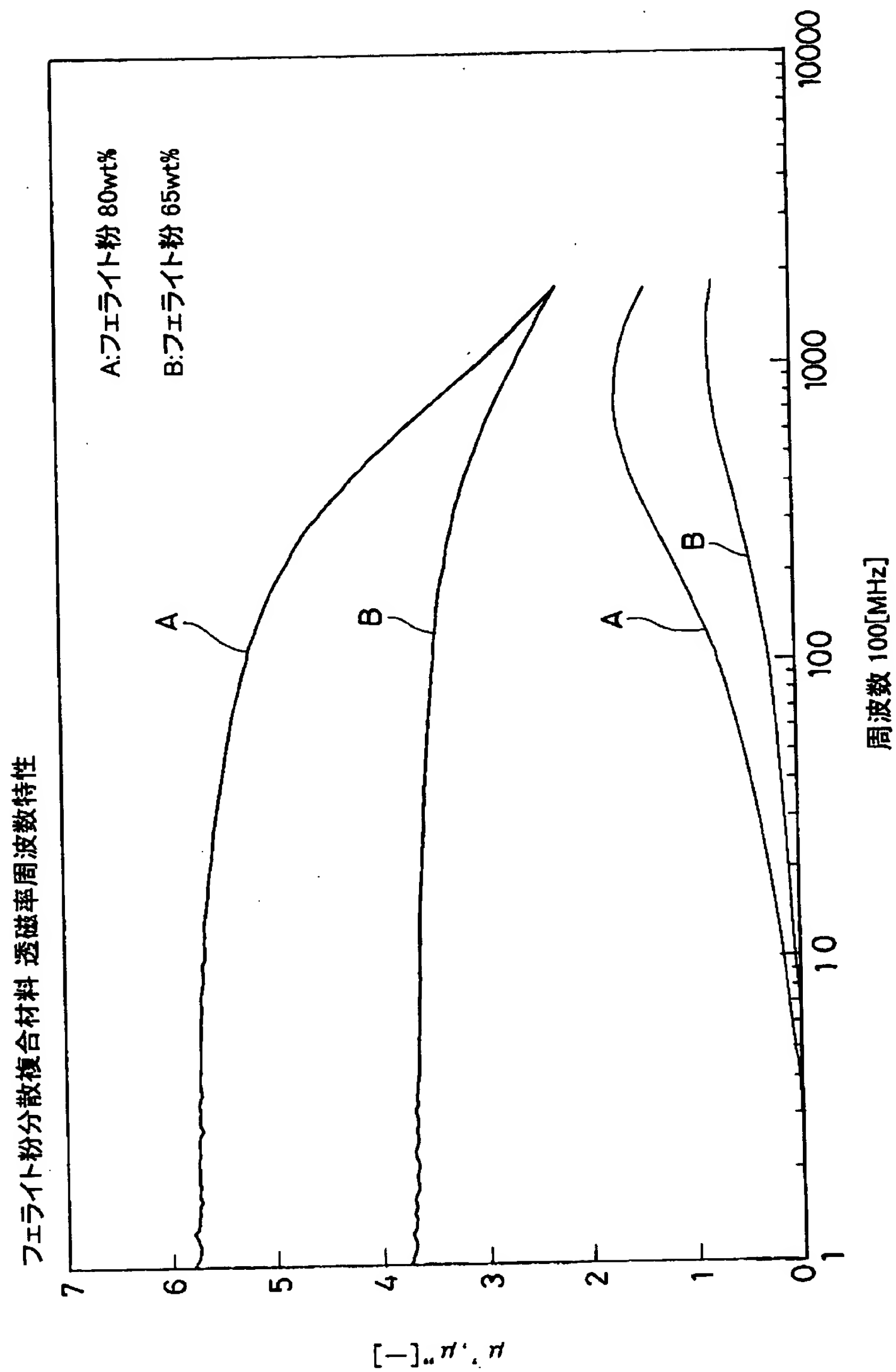




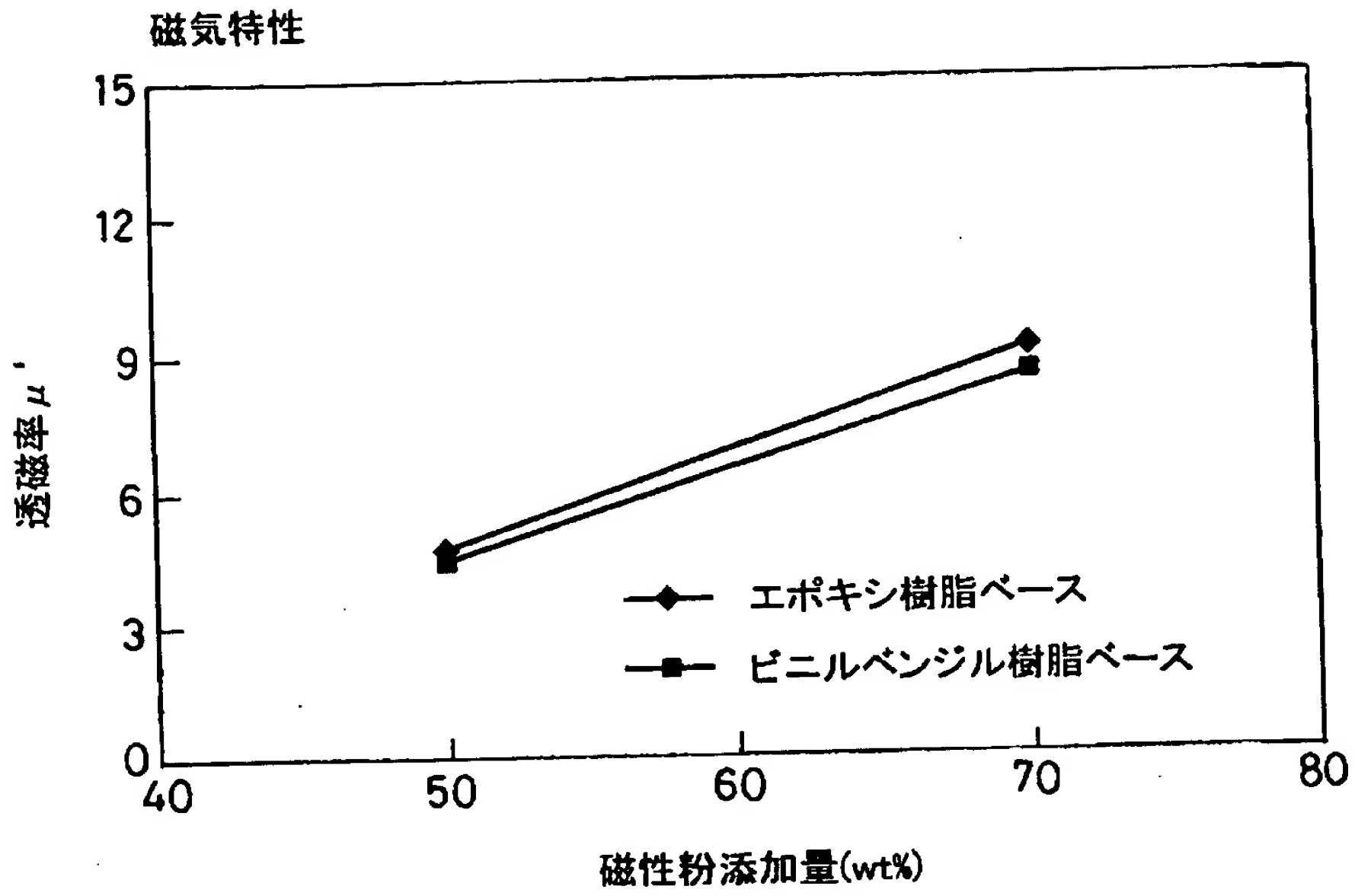
【図 1 0】



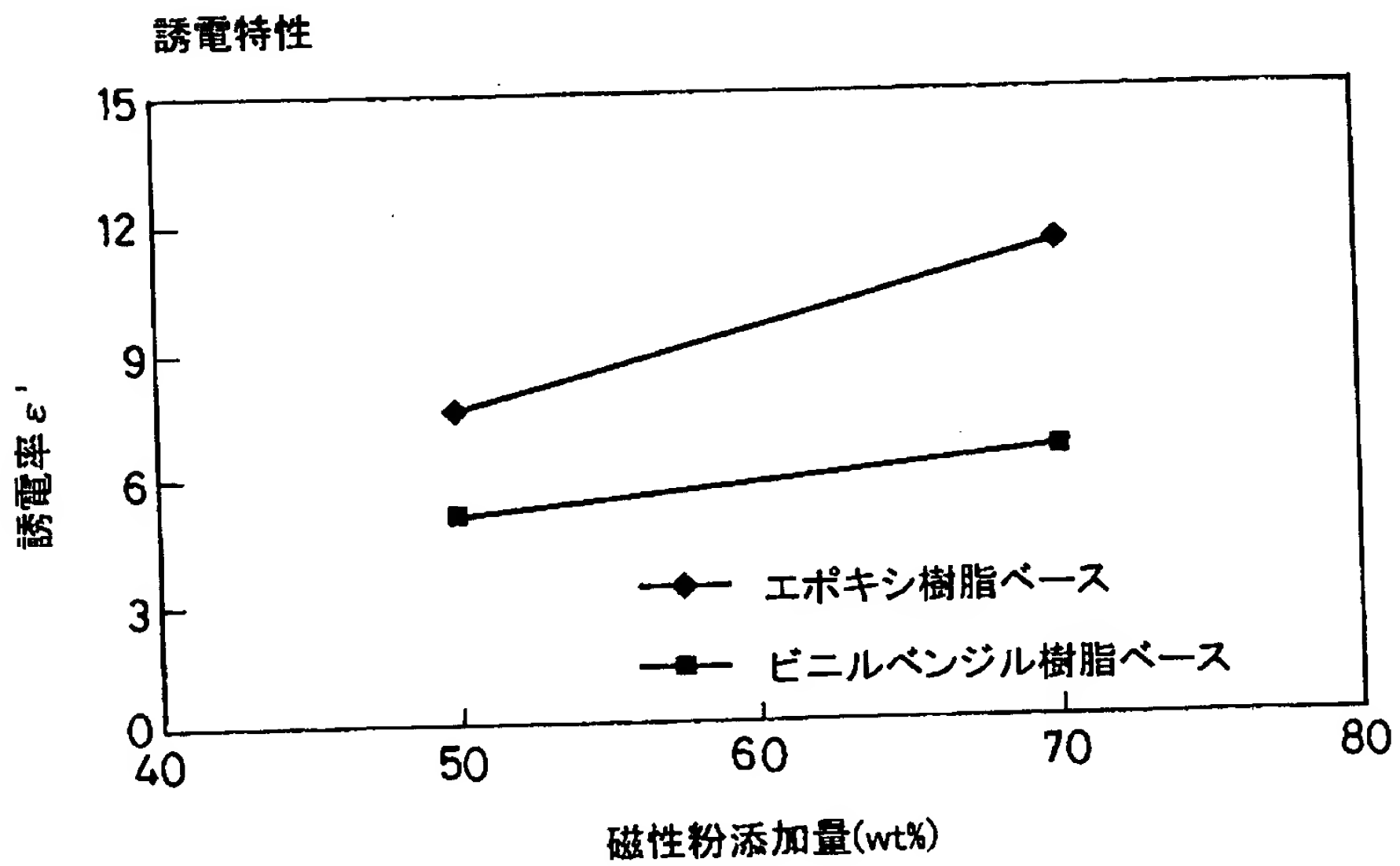
【図 1 1】



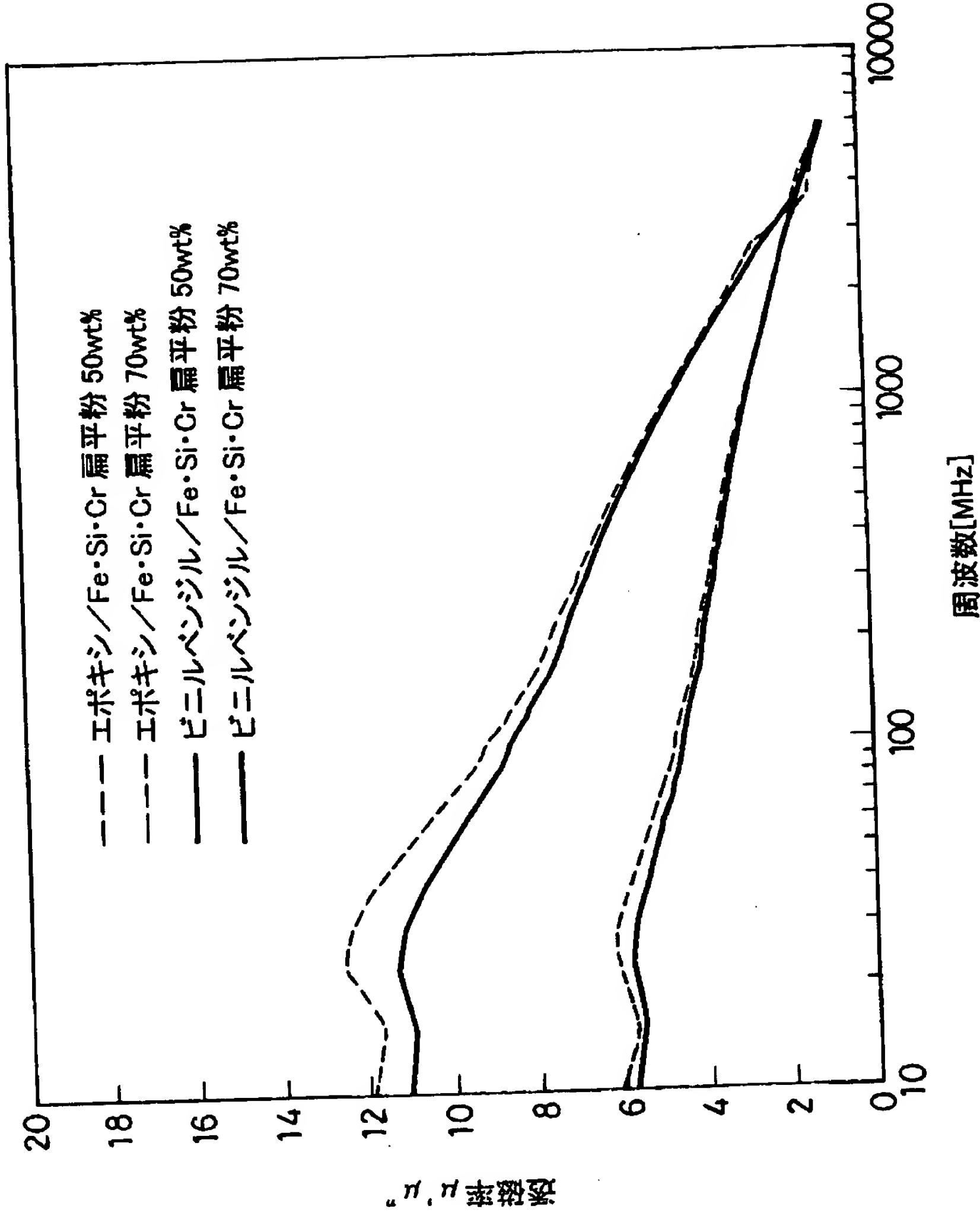
【図 1 2】



【図 1 3】

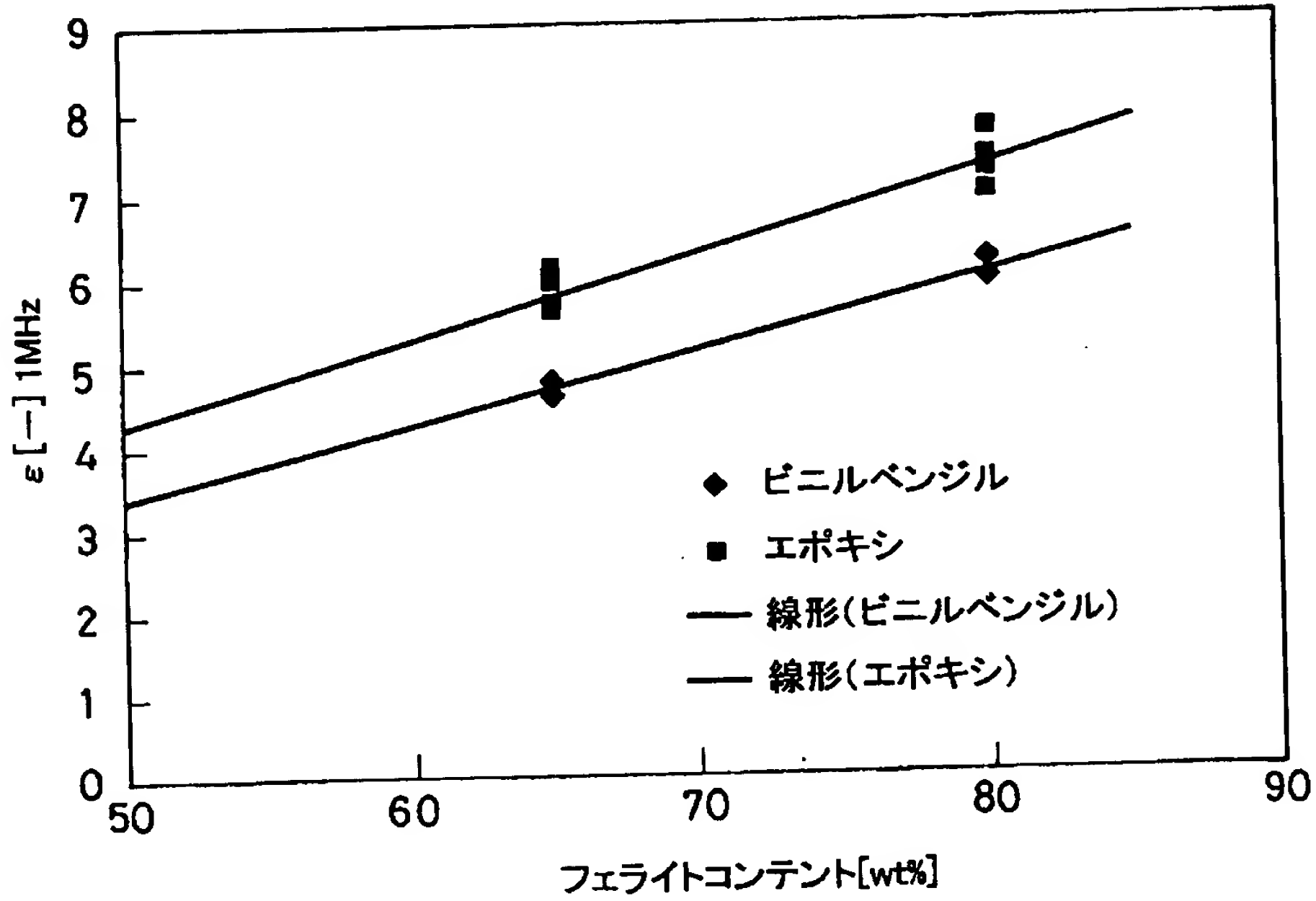


【図 1 4】

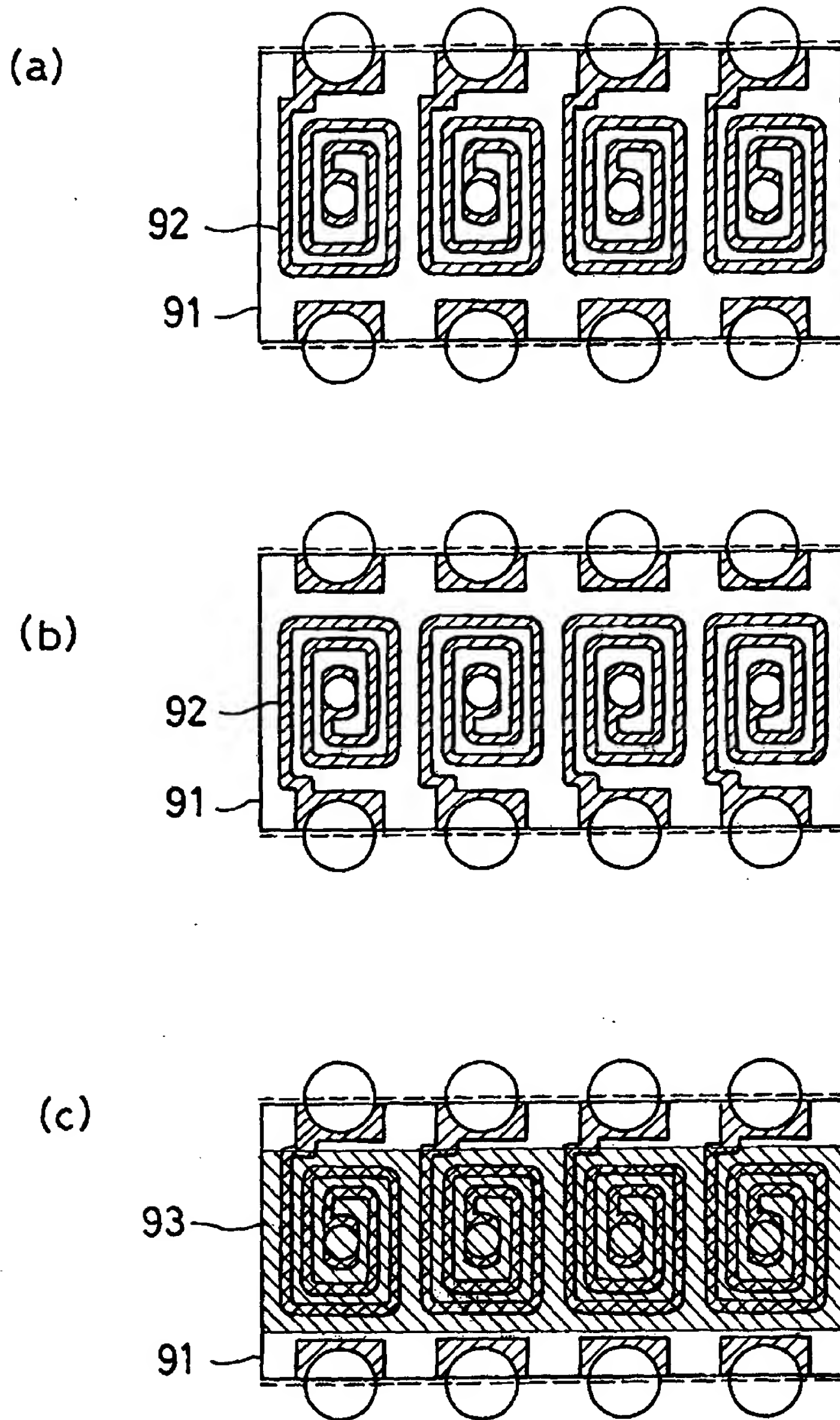


【図 1 5】

複合フェライト材料／ベース樹脂、フェライトコンテンツ  
による誘電率の違い

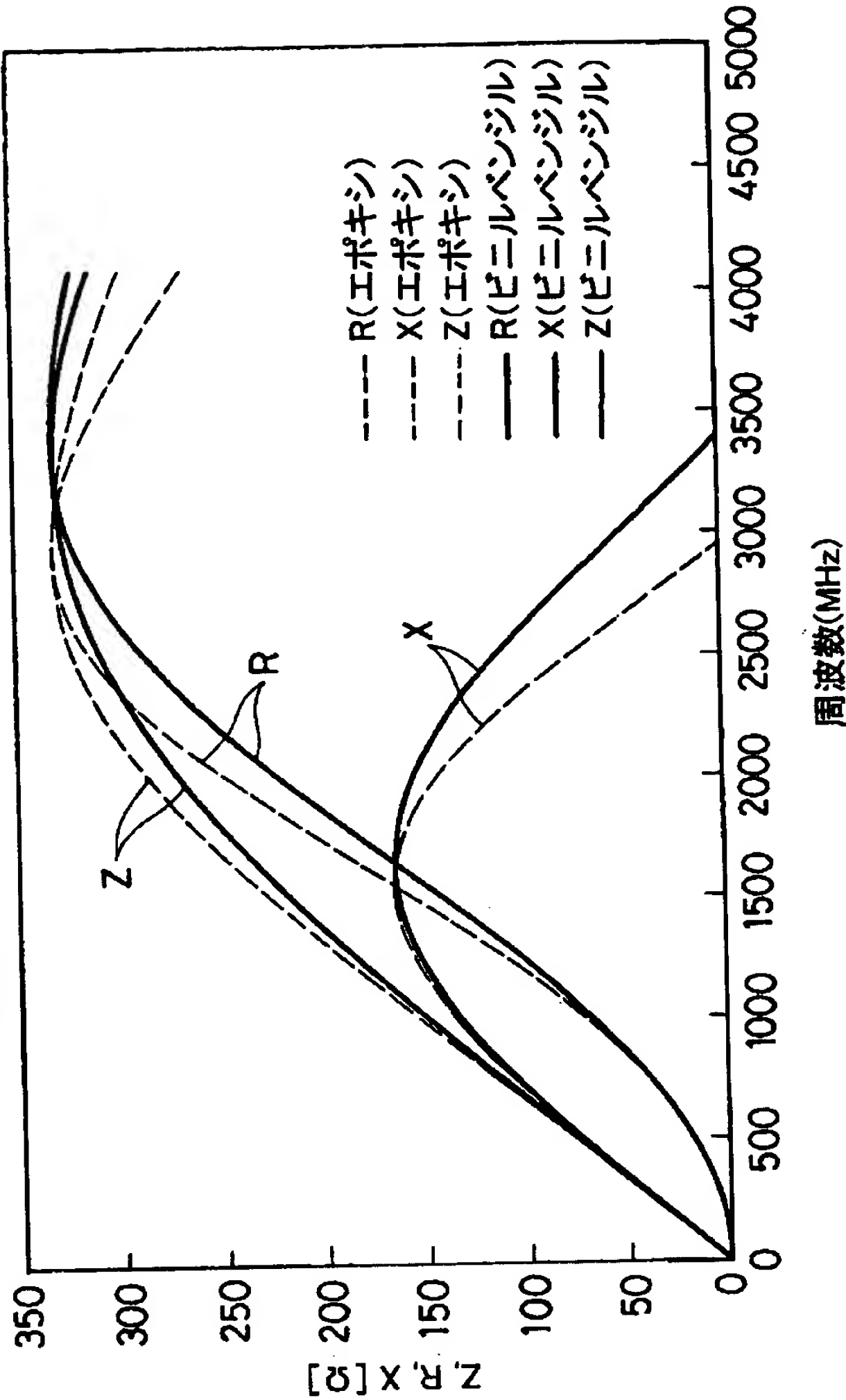


【図 1 6】



【図 1 7】

複合磁性材料(フェライト系)使用コイル ベースレジ  
ンによる Z, R, X 周波数特性の違い



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低誘電率、低誘電正接の複合磁性基板およびプリプレグを提供し、ガラス転移点、分解開始点温度の高い高耐熱性複合磁性基板およびプリプレグを提供し、低吸水性で、誘電率、誘電正接の変化の少ない複合磁性基板およびプリプレグを提供し、銅箔などの金属箔との密着性に優れ、なおかつ肉薄で通常基板作成工程により製造可能な複合磁性基板およびプリプレグを提供し、誘電率がGHzの周波数帯域まで一定である複合磁性基板およびプリプレグを提供し、誘電率の温度依存性の少ない複合磁性基板およびプリプレグを提供する。

【解決手段】 ポリビニルベンジルエーテル化合物に磁性粉が分散されている構成の複合磁性体基板とした。

【選択図】 なし



認定・付加情報

特許出願の番号	平成 1 1 年 特許願 第 3 7 3 3 5 3 号
受付番号	5 9 9 0 1 2 8 1 2 8 1
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 2 年 1 月 5 日

< 認定情報・付加情報 >  
【提出日】

平成 11 年 12 月 28 日

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 3 0 6 7]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 3 0 日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都中央区日本橋 1 丁目 1 3 番 1 号  
氏 名 ティーディーケイ株式会社

日本国特許庁 #0  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

F066045

JC862 U.S. PTO

09/748261



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

1999年12月28日

出願番号  
Application Number:

平成11年特許願第375732号

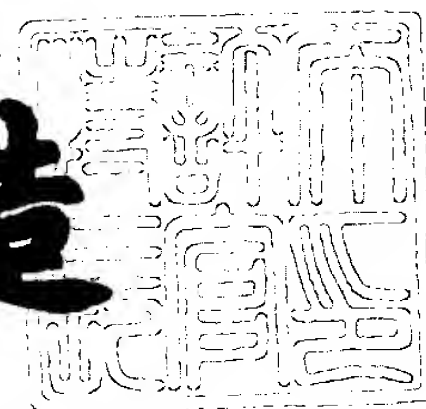
出願人  
Applicant(s):

ティーディーケー株式会社

2000年 8月18日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3066425

【書類名】 特許願

【整理番号】 11P350

【提出日】 平成11年12月28日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C07C 43/00

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケー  
                                イ株式会社内

    【氏名】 佐々木 正美

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケー  
                                イ株式会社内

    【氏名】 大川 博茂

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケー  
                                イ株式会社内

    【氏名】 高谷 稔

【特許出願人】

    【識別番号】 000003067

    【氏名又は名称】 ティーディーケー株式会社

    【代表者】 澤部 肇

【代理人】

    【識別番号】 100082865

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 石井 陽一

    【電話番号】 3839-0367

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 007146

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

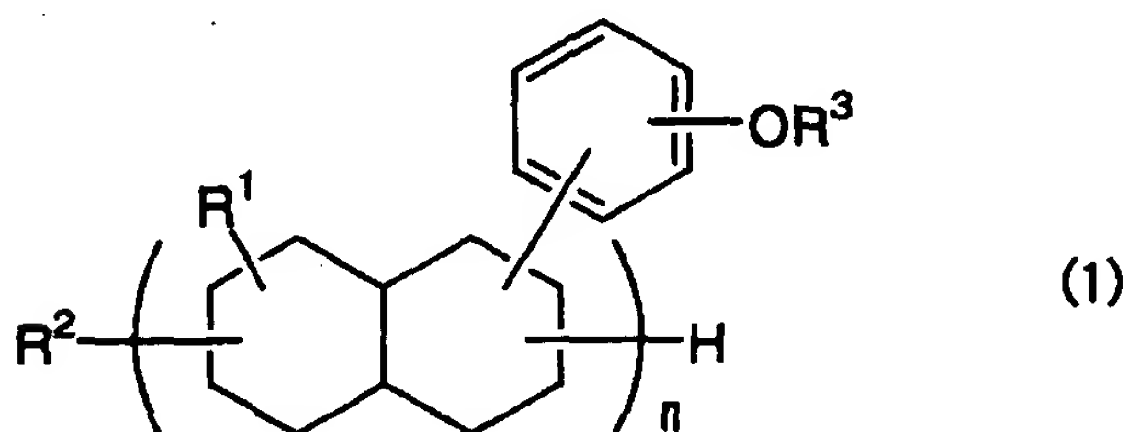
【発明の名称】 難燃性基板およびプリプレグ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリビニルベンジルエーテル化合物に難燃剤が分散されている難燃性基板。

【請求項 2】 前記ポリビニルベンジルエーテル化合物は、下記一般式（1）で示される請求項 1 の難燃性基板。

【化 1】



（式中、 $R^1$  はメチル基またはエチル基を示し、 $R^2$  は水素原子または炭素数 1 ～ 10 の炭化水素基を示し、 $R^3$  は水素原子またはビニルベンジル基を示し（但し、水素原子とビニルベンジル基とのモル比は 60 : 40 ～ 0 : 100 である）、 $n$  は 2 ～ 4 の数を示す）で示されるポリビニルベンジルエーテル化合物。

【請求項 3】 前記難燃剤は、ハロゲン化リン酸エステルである請求項 1 または 2 の難燃性基板。

【請求項 4】 前記難燃剤の含有量が 40 ～ 60 wt% である請求項 1 ～ 3 のいずれかの難燃性基板。

【請求項 5】 溶剤中にポリビニルベンジルエーテル化合物および難燃剤が分散されたスラリーをガラスクロスに塗工し、乾燥して得られるプリプレグ。

【請求項 6】 溶剤中にポリビニルベンジルエーテル化合物および難燃剤が分散されたスラリーを金属箔に塗工し、乾燥して得られるプリプレグ。

【請求項 7】 請求項 5 のプリプレグを加熱し、加圧プレスして得られる基板。

【請求項 8】 請求項 5 のプリプレグの両面に金属箔を配置し、これを加熱

・加圧プレスして得られる両面金属箔付き基板。

【請求項 9】 ガラスクロスの両面に、請求項 6 のプリプレグを金属箔面を外側にして配置し、これを加熱・加圧プレスして得られる両面金属箔付き基板。

【請求項 10】 ポリビニルベンジルエーテル化合物と難燃剤とを少なくともポリビニルベンジルエーテル化合物の融点以上の温度で混練し、この固体状の混練物をプレス成形して得られるプリプレグ。

【請求項 11】 請求項 10 のプリプレグを加熱・加圧プレスして得られる基板。

【請求項 12】 請求項 10 のプリプレグの両面に金属箔を配置し、これを加熱・加圧プレスして得られる両面金属箔付き基板。

【請求項 13】 少なくとも請求項 5 ～ 12 のいずれかのプリプレグまたは基板を用い、これを 2 層以上積層し、加熱・加圧プレスして得られる多層基板

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子部品や回路用基板に用いられるプリプレグおよび基板に関し、特に高周波数領域（100MHz以上）での使用に好適な難燃性のプリプレグおよび基板に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、通信用、民生用、産業用等の電子機器の分野における実装方法の小型化・高密度化への指向は著しいものがあり、それに伴って材料の面でもより優れた耐熱性、寸法安定性、電気特性、成形性が要求されつつある。例えば、プリント配線基板としては、従来からのフェノール樹脂やエポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂を基材とした銅張り積層板が用いられてきた。これらは各種の性能をバランス良く有するものの、電気特性、特に高周波領域での誘電特性が悪いという課題を持っている。

【0003】

この課題を解決する新しい材料として例えば特開平 9 - 3 1 0 0 6 号公報に記

載されているポリビニルベンジルエーテル化合物をプリプレグ、銅張り積層板への応用が試みられている。

【 0 0 0 4 】

ポリビニルベンジルエーテル化合物は、優れた電気特性、高耐熱性、信頼性を有するとともに、各種材料との接着性に優れるという特徴を有している。

【 0 0 0 5 】

しかしながら、ポリビニルベンジルエーテル化合物は可燃性材料であり、多層基板や電子部品などに応用した場合の安全性の問題が指摘されていた。特に、UL規格の 9 4 V 0 を満足するような多層基板や電子部品とすることが大きな課題であった。

【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、難燃性に優れ、かつ高周波での電気特性が良好な電子部品、回路基板に用いることの可能な難燃性基板およびプリプレグを提供することである。

【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】

上記目的は、下記（１）～（１３）の本発明によって達成される。

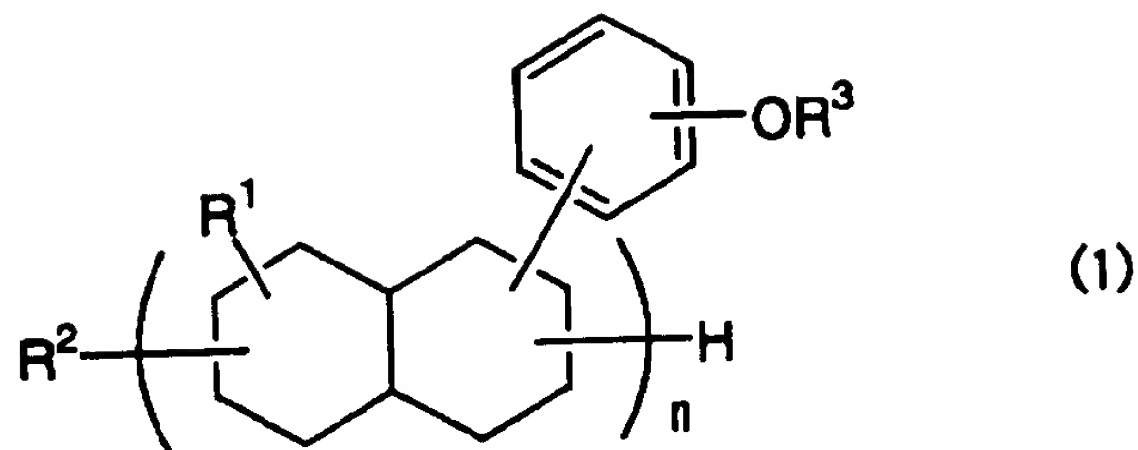
（１） ポリビニルベンジルエーテル化合物に難燃剤が分散されている難燃性基板。

（２） 前記ポリビニルベンジルエーテル化合物は、下記一般式（１）で示される上記（１）の難燃性基板。

【 0 0 0 8 】



【化 2】



【0 0 0 9】

(式中、 $R^1$  はメチル基またはエチル基を示し、 $R^2$  は水素原子または炭素数 1 ～ 10 の炭化水素基を示し、 $R^3$  は水素原子またはビニルベンジル基を示し（但し、水素原子とビニルベンジル基とのモル比は 60 : 40 ～ 0 : 100 である）、 $n$  は 2 ～ 4 の数を示す）で示されるポリビニルベンジルエーテル化合物。

(3) 前記難燃剤は、ハロゲン化リン酸エステルである上記 (1) または (2) の難燃性基板。

(4) 前記難燃剤の含有量が 40 ～ 60 wt% である上記 (1) ～ (3) のいずれかの難燃性基板。

(5) 溶剤中にポリビニルベンジルエーテル化合物および難燃剤が分散されたスラリーをガラスクロスに塗工し、乾燥して得られるプリプレグ。

(6) 溶剤中にポリビニルベンジルエーテル化合物および難燃剤が分散されたスラリーを金属箔に塗工し、乾燥して得られるプリプレグ。

(7) 上記 (5) のプリプレグを加熱し、加圧プレスして得られる基板。

(8) 上記 (5) のプリプレグの両面に金属箔を配置し、これを加熱・加圧プレスして得られる両面金属箔付き基板。

(9) ガラスクロスの両面に、上記 (6) のプリプレグを金属箔面を外側に配置し、これを加熱・加圧プレスして得られる両面金属箔付き基板。

(10) ポリビニルベンジルエーテル化合物と難燃剤とを少なくともポリビニルベンジルエーテル化合物の融点以上の温度で混練し、この固体状の混練物をプレス成形して得られるプリプレグ。

(11) 上記 (10) のプリプレグを加熱・加圧プレスして得られる基板。

(12) 上記(10)のプリプレグの両面に金属箔を配置し、これを加熱・加圧プレスして得られる両面金属箔付き基板。

(13) 少なくとも上記(5)～(12)のいずれかのプリプレグまたは基板を用い、これを2層以上積層し、加熱・加圧プレスして得られる多層基板

【0010】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の難燃性基板は、ポリビニルベンジルエーテル化合物に難燃剤が分散されているものである。このような構成とすることによって、難燃性を有するとともに、低誘電率となり、高周波数領域(100MHz以上、特に100MHz以上10GHz以下の領域)での使用に好適であり、しかも高強度である。また、このような難燃性基板を用いて基板を形成する場合、接着剤等を用いることなく、銅箔との接着やパターニングが実現でき、かつ多層化を実現することができる。こうしたパターニングや多層化処理は、通常の基板製造工程と同じ工程でできるので、コストダウンおよび作業性の改善を図ることができる。また、このようにして得られる基板は、高強度で、高周波特性の向上したものである。

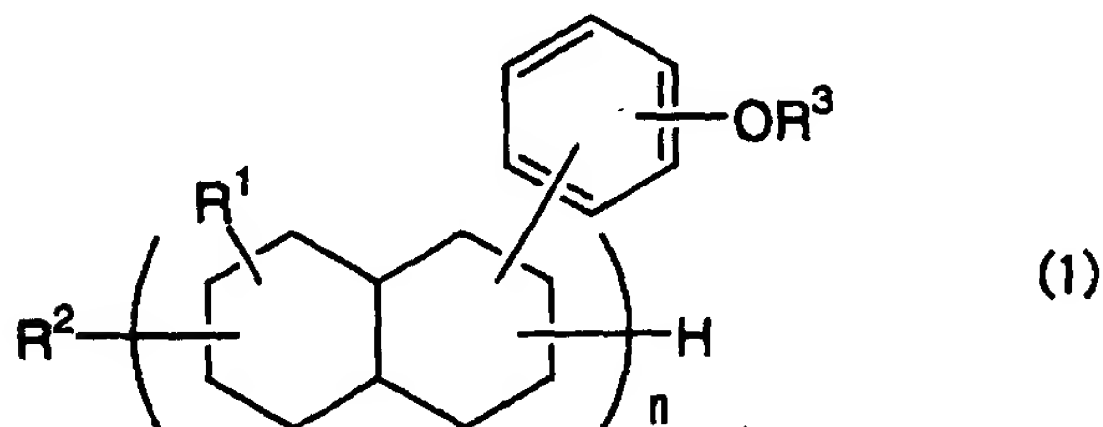
【0011】

さらに、本発明を説明する。

本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物は、下記一般式(1)

【0012】

【化3】



【0013】

(式中、 $R^1$  はメチル基またはエチル基を示し、 $R^2$  は水素原子または炭素数1

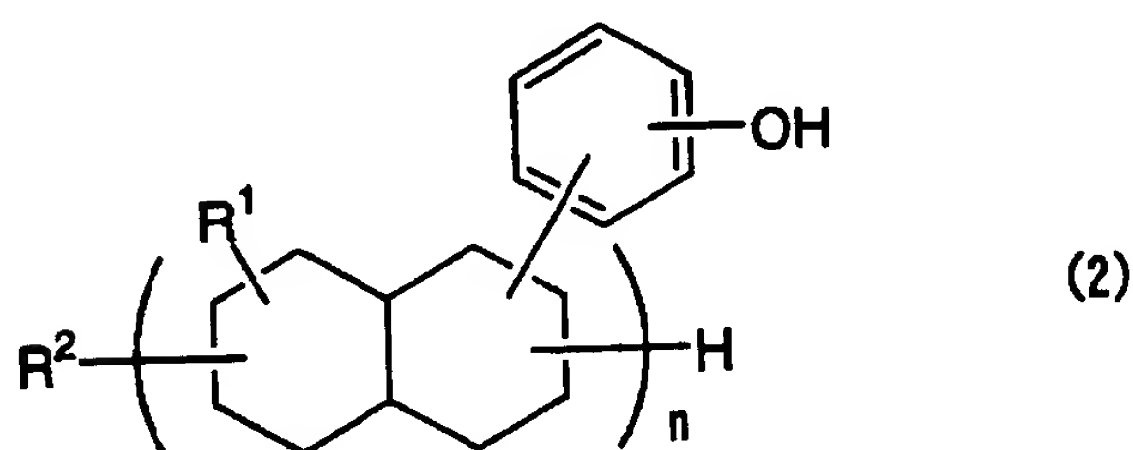
～10の炭化水素基を示し、 $R^3$  は水素原子またはビニルベンジル基を示し（但し、水素原子とビニルベンジル基とのモル比は60：40～0：100である）、 $n$ は2～4の数を示す）で示されるものである。

【0014】

また本発明は、下記一般式（2）

【0015】

【化4】



【0016】

（式中、 $R^1$  はメチル基またはエチル基を示し、 $R^2$  は水素原子または炭素数1～10の炭化水素基を示し、 $n$ は2～4の数を示す）で示されるポリフェノールと、ビニルベンジルハライドとを、アルカリ金属水酸化物の存在下で反応させて得られる、上記一般式（1）で示されるポリビニルベンジルエーテル化合物を用いてもよい。

【0017】

上記一般式（1）で示される本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物において、 $R^1$  はメチル基またはエチル基を示し、 $R^2$  は水素原子または炭素数1～10の炭化水素基、好ましくはベンジル基を表し、 $R^3$  は水素原子またはビニルベンジル基を表すものである。ここで、水素原子とビニルベンジル基とのモル比は60：40～0：100である。また、 $n$ は2～4の値を有する。本発明の一般式（1）のポリビニルベンジルエーテル化合物は、例えば特開平9-31006号公報に記載されているように、上記一般式（2）に示されるポリフェノールと、ビニルベンジルハライドとを反応させることにより合成することができる。

【0018】

一般式 (2) のポリフェノールは、市販されているものを利用することができ、例えば日本石油化学社製 PP-700-300、PP-1000-180 等が挙げられる。

## 【0019】

ビニルベンジルハライドとしては、p-ビニルベンジルクロライド、m-ビニルベンジルクロライド、p-ビニルベンジルクロライドとm-ビニルベンジルクロライドとの混合体、p-ビニルベンジルブロマイド、m-ビニルベンジルブロマイドおよびp-ビニルベンジルブロマイドとm-ビニルベンジルブロマイドとの混合体等が挙げられる。中でも好ましくは、p-ビニルベンジルクロライド、およびp-ビニルベンジルクロライドとm-ビニルベンジルクロライドとの混合体がよい。p-ビニルベンジルクロライドを使用すると、対称性がよくなり、高融点、高軟化点のポリビニルベンジルエーテル化合物が得られる。また、p-ビニルベンジルクロライドとm-ビニルベンジルクロライドとの混合体を使用すると、低融点、低軟化点のポリビニルベンジルエーテル化合物が得られ、作業性が良好となる。

## 【0020】

ポリフェノールとビニルベンジルハライドとの反応は、とくに制限されるものではないが、例えばポリフェノールとビニルベンジルハライドとを、極性中性溶媒中、アルカリ金属水酸化物を脱塩酸剤として用い反応させる方法が挙げられる。

## 【0021】

ポリフェノールとビニルベンジルハライドとの配合割合は、適宜設計することができるが、例えばモル比として、ポリフェノール：ビニルベンジルハライド=100：40～100：120であることができる。

## 【0022】

極性中性溶媒としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジオキサン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、1,3-ジメトキシプロパン、1,2-ジメトキシプロパン、テトラメチレンスルホン、ヘキサメチル

ホスホアミド、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトンおよびこれらの混合物が挙げられる。

## 【0023】

アルカリ金属水酸化物としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムおよびこれらの混合物等が挙げられる。アルカリ金属水酸化物の配合割合は、例えばフェノール性水酸基 1 モルに対して 1.1 ~ 2.0 倍モル程度がよい。

## 【0024】

反応温度および反応時間は、それぞれ 30 ~ 100℃で、0.5 ~ 20 時間であればよい。

## 【0025】

これとは別の方法として、相間移動触媒、例えば第 4 級アンモニウム塩の存在下で、上記ポリフェノールとビニルベンジルハライドとを、水/有機溶剤混合液中、アルカリ金属水酸化物を脱塩酸剤として 100℃までの温度で反応させることにより、本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物が得られる。

## 【0026】

なお、上記方法で本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物を製造した場合、ポリフェノールとビニルベンジルハライドの配合設計により、出発原料の一つである一般式 (2) のポリフェノールにおけるフェノール性水酸基が、すべてビニルベンジル基に置換させないものを作ることができる。この場合、上記反応により得られるものは、本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物と一般式 (2) のポリフェノールとの混合体である。本発明においては、特定割合未満、すなわち両者に対して 60 モル%未満であれば、このポリフェノールは存在していてもよい。しかし、60 モル%を超えると、後に行う硬化反応が十分に達成されず、また良好な誘電特性を示さなくなるので好ましくない。

## 【0027】

一般式 (2) のポリフェノール水酸基のビニルベンジル基への置換率は、40 ~ 100 モル%、好ましくは 60 ~ 100 モル%である。この置換率は、当然のことながら高ければ高いほど望ましい。この置換率は、ポリフェノールと、ビニルベンジルハライドとの配合設計により適宜調整することができる。

【0028】

ポリフェノールの存在が許されない場合は、ポリフェノールとビニルベンジルハライドとの配合設計および適当な手段、例えば溶媒／非溶媒系の組み合わせによる再沈殿精製法により未反応原料等を除去すればよい。

【0029】

本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物は、それ自体あるいは他の共重合可能な単量体と重合および硬化させることにより、広い周波数領域で良好で一定で、且つ温度や吸湿性に依存しにくい誘電特性を示し、さらに耐熱性にも優れる樹脂として使用することができる。

【0030】

共重合可能な単量体としては、例えばスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、ジビニルベンジルエーテル、アリルフェノール、アリルオキシベンゼン、ジアリルフタレート、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、ビニルピロリドン等が挙げられる。これらの単量体の配合割合は、ポリビニルベンジルエーテル化合物に対して、2～50重量％程度である。

【0031】

また、本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物は、既知の熱硬化性樹脂、例えばビニルエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、マレイミド樹脂、ポリフェノールのポリシアナート樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ビニルベンジル化合物等や、既知の熱可塑性樹脂、例えばポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホン、ポリアセタール、ジシクロペンタジエン系樹脂等と組み合わせて使用することも可能である。その配合割合は、本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物に対して5～90重量％程度である。中でも好ましくは、ビニルエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、マレイミド樹脂、ポリフェノールのポリシアナート樹脂、エポキシ樹脂およびこれらの混合物からなる群から選ばれる少なくとも1種である。

【0032】

本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物自体、あるいは該化合物と他の単量体または熱硬化性樹脂とを含有してなる硬化性樹脂組成物の重合および硬化は

、公知の方法で行うことができる。硬化は、硬化剤の存在下または不存在下のいずれでも可能である。硬化剤を使用する場合は、例えば過酸化ベンゾイル、メチルエチルケトンパーオキシド、ジクミルパーオキシド、t-ブチルパーベンゾエート等の公知のラジカル重合開始剤を使用することができる。使用量は、ポリビニルベンジルエーテル化合物 1 0 0 重量部に対して 0 ~ 1 0 重量部である。

【 0 0 3 3 】

硬化温度は、硬化剤の使用の有無および硬化剤の種類によっても異なるため一概に規定できないが、2 0 ~ 2 5 0 °C、好ましくは 5 0 ~ 2 5 0 °C である。温度が 2 0 °C 未満では、十分な硬化が得られない。

【 0 0 3 4 】

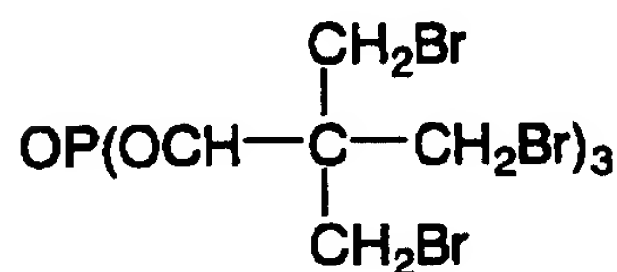
また、硬化の調整のために、ハイドロキノン、ベンゾキノン、銅塩等を配合できる。

【 0 0 3 5 】

本発明の難燃剤としては、通常基板の難燃化のために用いられている種々の難燃剤を用いることができる。具体的には、ハロゲン化リン酸エステル、ブロム化エポキシ樹脂等のハロゲン化物、また、リン酸エステルアミド系等の有機化合物や、三酸化アンチモン、水素化アルミニウム等の無機材料を用いることができる。これらのなかでも、ハロゲン化リン酸エステル、リン酸エステルアミド系等が好ましく、特に下記に示すハロゲン化リン酸エステルが好ましい。

【 0 0 3 6 】

【化 5】



【 0 0 3 7 】

本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物と難燃剤との混合比としては、難燃剤にハロゲン化リン酸エステルを用いる場合、ガラスクロスなどに塗布するペースト段階で、樹脂とハロゲン化リン酸エステルとの比率で示した場合、次の関



係を満たすことが好ましい。

【0038】

ポリビニルベンジルエーテル化合物：ハロゲン化リン酸エステル

= 100 : 100 ~ 100 : 900

すなわち、ハロゲン化リン酸エステルの含有量は40~60wt%であることが好ましい。このような難燃剤の含有量とすることで、本発明の効果が向上する。これに対し、難燃剤の含有量が多くなると樹脂の有する特性、特に電気的特性が劣化してくる。一方、難燃剤の含有量が少なくなると難燃化が困難となり、特にUL規格の94V0を満足することが困難になってくる。

【0039】

本発明に用いられるガラスクロス等の強化繊維は、目的・用途に応じて種々のものであってよく、市販品をそのまま用いることができる。このときの強化繊維は、電気的な特性に応じてEガラスクロス ( $\epsilon = 7$ 、 $\tan \delta = 0.003$ 、1 GHz)、Dガラスクロス ( $\epsilon = 4$ 、 $\tan \delta = 0.0013$ 、1 GHz)、Hガラスクロス ( $\epsilon = 11$ 、 $\tan \delta = 0.003$ 、1 GHz) 等を使い分けてもよい。また、層間密着力向上のため、カップリング処理などを行ってもよい。その厚さは100  $\mu\text{m}$  以下、特に20~60  $\mu\text{m}$  であることが好ましい。布重量としては、120  $\text{g}/\text{m}^2$  以下、特に30~80  $\text{g}/\text{m}^2$  が好ましい。

【0040】

また、ポリビニルベンジルエーテル化合物とガラスクロスとの配合比は、重量比で、ポリビニルベンジルエーテル化合物／ガラスクロスが4/1~1/1であることが好ましい。このような配合比とすることによって本発明の効果が向上する。これに対し、この比が小さくなって、ポリビニルベンジルエーテル化合物量が少なくなると銅箔との密着力が低下し、基板の平滑性に問題が生じる。逆にこの比が大きくなって、ポリビニルベンジルエーテル化合物量が多くなると使用できるガラスクロスの選択が困難となり、薄肉での強度の確保が困難となる。

【0041】

使用する金属箔としては、金、銀、銅、アルミニウムなど導電率の良好な金属のなかから好適なものを用いればよい。これらのなかでも特に銅が好ましい。



## 【 0 0 4 2 】

金属箔を作製する方法としては、電解、圧延法等種々の公知の方法を用いることができるが、箔ピール強度をとりたい場合には電解箔を、高周波特性を重視したい場合には、表面凹凸による表皮効果の影響の少ない圧延箔を使用するとよい。

## 【 0 0 4 3 】

金属箔の厚みとしては、 $8 \sim 70 \mu\text{m}$  が好ましく、特に  $12 \sim 35 \mu\text{m}$  が好ましい。また、その用途、要求特性（パターン幅、および精度、直流抵抗など）に応じて最適な厚みを決定すればよい。

## 【 0 0 4 4 】

本発明においてプリプレグを得るには、所定の配合比とした難燃剤とポリビニルベンジルエーテル化合物とを含み、溶剤に混練してスラリー化したペーストを塗布して、乾燥（Bステージ化）する工程に従う。この場合に用いられる溶剤はメチルエチルケトン（MEK）等の揮発性溶剤が好ましく、上記極性中性溶媒が特に好ましく、ペーストの粘度を調整し塗工しやすくする目的で用いられる。混練はボールミル、攪拌等により公知の方法によって行えばよい。ペーストを金属箔または強化繊維（ガラスクロス）上に塗布（含浸）することにより、形成することができる。

## 【 0 0 4 5 】

プリプレグの乾燥（Bステージ化）は、含有する樹脂の含有量、得たい流動性などにより適宜調整すればよいが、通常、 $100 \sim 120^\circ\text{C}$ 、 $0.5 \sim 3$  時間とすればよい。乾燥、Bステージ化した後の厚みは  $50 \sim 300 \mu\text{m}$  程度、特に  $50 \sim 200 \mu\text{m}$  程度が好ましく、その用途や要求される特性（パターン幅および精度、直流抵抗）等により最適な膜厚に調整すればよい。

## 【 0 0 4 6 】

塗工方法は公知の縦型塗工機で所定の厚みに塗工する方法、ドクターブレードを用いて金属箔上などに塗工する方法などいずれの方法を用いてもよく、その用途に応じた生産方法を選択すればよい。

## 【 0 0 4 7 】

本発明のプリプレグは、図 1 または図 2 に示すような方法により製造することができる。この場合、図 1 の方法は比較的量産に適しており、図 2 の方法は、膜厚制御を行い易く、特性の調整が比較的容易に行えるという特徴を有している。図 1 において、(a) に示すように、ロール状に巻回されたガラスクロス 1 0 1 a は、このロール 1 0 1 a から繰り出され、ガイドローラ 1 1 1 を介して塗工槽 1 1 0 に搬送される。この塗工槽 1 1 0 には、溶剤中に分散されている誘電体粉とポリビニルベンジルエーテル化合物がスラリー状調整されており、この塗工槽 1 1 0 をガラスクロスが通過すると、上記スラリー中に浸漬され、ガラスクロスに塗工されるとともに、その中のすきまが埋められることになる。

## 【0 0 4 8】

塗工槽 1 1 0 を通過したガラスクロスは、ガイドローラー 1 1 2 a, 1 1 2 b を介して乾燥炉 1 2 0 に導入される。乾燥炉に導入された樹脂含浸ガラスクロスは、所定の温度と時間乾燥され、B ステージ化されるとともに、ガイドローラー 1 2 1 により方向転換して巻取ローラ 1 3 0 に巻回される。

## 【0 0 4 9】

そして、所定の大きさに切断されると、(b) に示すように、ガラスクロス 1 0 1 の両面に誘電体粉を含有した樹脂が配置されたプリプレグが得られる。

## 【0 0 5 0】

さらに、(c) に示すように、得られたプリプレグの上下両面上に銅箔などの金属箔 1 0 3 を配置し、これを加熱・加圧プレスすると、(d) に示すような両面金属箔付き基板が得られる。加熱加圧条件は  $100 \sim 200^{\circ}\text{C}$  の温度、 $9.8 \times 10^5 \sim 7.84 \times 10^6 \text{ Pa}$  ( $10 \sim 80 \text{ kgf/cm}^2$ ) の圧力とすればよく、このような条件下で  $0.5 \sim 20$  時間程度成形することが好ましい。成形は条件をかえて複数段階に分けて行うことができる。なお、金属箔を設けない場合には、金属箔を配置することなく加熱・加圧プレスすればよい。

## 【0 0 5 1】

次に、図 2 の製造方法について説明する。図 2 において、(a) に示すように、誘電体粉とポリビニルベンジルエーテル化合物を溶剤中に分散したスラリー 1 0 2 a をドクターブレード 1 5 0 等によってクリアランスを一定に保ちながら銅

箔などの金属箔上に塗工する。

【0052】

そして、所定の大きさに切断されると、(b)に示すように、金属箔103の上面に誘電体粉を含有した樹脂が配置されたプリプレグが得られる。

【0053】

さらに、(c)に示すように、ガラスクロス101の上下両面に得られたプリプレグ102、103をそれぞれ樹脂102側を内面にして配置し、これを加熱・加圧プレスすると、(d)に示すような両面金属箔付き基板が得られる。加熱加圧条件は上記と同様でよい。

【0054】

本発明の基板、およびプリプレグは、上記塗工法以外に材料を混練し、固体状とした混練物を成型することによっても得ることができる。この場合、原料が固体状であるため、厚みを取りやすく、比較的厚みのある基板、プリプレグを形成する方法として適している。

【0055】

混練は、少なくともポリビニルベンジルエーテル化合物の融点以上である必要があり、好ましくは融点+10℃以上であるとよい。ポリビニルベンジルエーテル化合物の融点は、通常、75～85℃程度である。混練は、ボールミル、攪拌、混練機などの公知の方法で行えばよい。その際、必要により溶媒を用いてもよい。また、必要に応じてペレット化、粉末化してもよい。

【0056】

得られた、ペレット化、粉末化等された混練物を金型を用いて加熱・加圧成型する。成型条件としては、100～200℃、0.5～3時間、 $4.9 \times 10^5 \sim 7.84 \times 10^6 \text{ Pa}$  (5～80 kgf/cm<sup>2</sup>) 圧力とすればよい。

【0057】

この場合に得られるプリプレグの厚みとしては、好ましくは0.05～5mm、特に0.08～0.2mmである。プリプレグの厚みは、所望する板厚、誘電体粉含有率に応じて適宜調整すればよい。

【0058】

さらに、上記同様に得られたプリプレグの上下両面上に銅箔などの金属箔を配置し、これを加熱・加圧プレスすると両面金属箔付き基板が得られる。加熱加圧条件は $100\sim200^{\circ}\text{C}$ の温度、 $9.8\times10^5\sim7.84\times10^6\text{Pa}$  ( $10\sim80\text{kgf/cm}^2$ ) の圧力とすればよく、このような条件下で $0.5\sim20$ 時間程度成形することが好ましい。成形は条件をかえて複数段階に分けて行うことができる。なお、金属箔を設けない場合には、金属箔を配置することなく加熱・加圧プレスすればよい。

## 【0059】

このようにして得られる成形材料としての基板（有機複合材料）は、難燃性および誘電率の高周波数特性に優れる。また絶縁材として耐えうる絶縁特性に優れる。さらには、後述のように銅箔付基板とした場合、銅箔との接着強度が大きい。また半田耐熱性等の耐熱性に優れる。

## 【0060】

本発明のプリプレグは銅箔と重ねて加熱加圧して成形することにより銅箔付基板を形成することができる。この場合の銅箔の厚さは $12\sim35\mu\text{m}$ 程度である。

このような銅箔付基板には、両面パターンニング基板や多層基板などがある。

## 【0061】

図3、図4には両面パターンニング基板形成例の工程図を示す。図3、図4に示されるように、所定厚さのプリプレグ1と所定厚さの銅（Cu）箔2とを重ねて加圧加熱して成形する（工程A）。次にスルーホールをドリリングにより形成する（工程B）。形成したスルーホールに銅（Cu）メッキを施し、メッキ膜4を形成する（工程C）。さらに両面の銅箔2にパターンニングを施し、導体パターン21を形成する（工程D）。その後、図3に示されるように、外部端子等の接続のためのメッキを施す（工程E）。この場合のメッキはNiメッキ後にさらにPdメッキを施す方法、Niメッキ後にさらにAuメッキを施す方法（メッキは電解または無電解メッキ）、半田レベラーを用いる方法により行われる。

## 【0062】

図5、図6には多層基板形成例の工程図であり、4層積層する例が示されてい

る。図 5、図 6 に示されるように、所定厚さのプリプレグ 1 と所定厚さの銅 (C u) 箔 2 とを重ねて加圧加熱して成形する (工程 a)。次に両面の銅箔 2 にパターンニングを施し、導体パターン 2 1 を形成する (工程 b)。このようにして得られた両面パターンニング基板の両面に、さらに所定厚さのプリプレグ 1 と銅箔 2 とを重ねて、同時に加圧加熱して成形する (工程 c)。次にスルーホールをドリリングにより形成する (工程 d)。形成したスルーホールに銅 (C u) メッキを施し、メッキ膜 4 を形成する (工程 e)。さらに両面の銅箔 2 にパターンニングを施し、導体パターン 2 1 を形成する (工程 f)。その後図 5 に示されるように、外部端子との接続のためのメッキを施す (工程 g)。この場合のメッキは N i メッキ後にさらに P d メッキを施す方法、N i メッキ後にさらに A u メッキを施す方法 (メッキは電解または無電解メッキ)、半田レベラーを用いる方法により行われる。

#### 【 0 0 6 3 】

上記の加熱加圧の成形条件は、 $100 \sim 200^{\circ}\text{C}$  の温度、 $9.8 \times 10^5 \sim 7.84 \times 10^6 \text{ Pa}$  ( $10 \sim 80 \text{ kgf/cm}^2$ ) の圧力で、 $0.5 \sim 20$  時間とすることが好ましい。

#### 【 0 0 6 4 】

本発明では、前記例に限らず、種々の基板を形成することができる。例えば、成形材料としての基板や、銅箔付基板とプリプレグとを用い、プリプレグを接着層として多層化することも可能である。

#### 【 0 0 6 5 】

また、プリプレグや成形材料としての基板と銅箔とを接着する態様において、前述の誘電体粉とポリビニルベンジルエーテル化合物とブチルカルビトールアセテート等の高沸点溶剤とを混練して得られた誘電体材料ペーストをパターンニングした基板の上にスクリーン印刷等にて形成してもよく、これにより特性の向上を図ることができる。こうした誘電体材料ペースト中の誘電体粉含有量は  $50 \sim 90 \text{ wt\%}$ 、ポリビニルベンジルエーテル化合物は  $3 \sim 50 \text{ wt\%}$ 、溶剤：残部であることが好ましい。また塗膜の厚さは成形後の基板において  $30 \sim 150 \mu\text{m}$  であることが好ましい。

【0066】

【実施例】

以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

＜実施例 1＞〔強化繊維への塗布による形成〕

あらかじめ、ポリビニルベンジルエーテル化合物をトルエン中に 55 wt% となるよう溶解した。この樹脂溶液に、難燃剤としてハロゲン化リン酸エステル（大八化学製 CR900）を投入し、ボールミルで 24 時間混合した。このとき、難燃剤の配合比が 10 wt%, 20 wt%, 30 wt%, 40 wt%, 50 wt%, 60 wt%, 70 wt% 混合したサンプルを作成した。また、比較サンプルとして難燃剤を含有しないサンプルを作成した。

【0067】

得られたスラリーを厚さ 50  $\mu\text{m}$  のガラスクロス（旭シユエーベル（株）製）上に塗工機で塗工し、110℃、2 時間で乾燥し、プリプレグを得た。乾燥後の難燃性プリプレグの膜厚は 150  $\mu\text{m}$  であった。

【0068】

次いで、得られたプリプレグを 12 枚重ね、下記条件にてプレス成形を行い、難燃性基板を得た。

150℃/30分→180℃/30分→200℃/30分

プレス圧：1.96×10<sup>6</sup>Pa（20 kgf/cm<sup>2</sup>）

【0069】

得られた難燃性基板の厚みは 1.6 mm であった。

【0070】

得られた各サンプルを UL94 規格に従って、長さ：127 mm、幅：12.7 mm、厚さ：1.6 mm の試験片に切り出して難燃性について評価した。また、PCT 試験として、121℃、2 気圧×50 時間の条件で、体積抵抗率（JIS 規格 C6481 に基づく）を測定した。誘電率（ $\epsilon_r$ ）、誘電正接については、長さ：100 mm、幅：1.5 mm、厚さ：1.6 mm の試験片を切り出して、振動法により 1 GHz における誘電率と誘電正接を測定し、Q 値を算出した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 7 1 】

【表 1】

No.	難燃剤 (wt%)	難燃性 UL94	電気的特性		PCT ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )
			誘電率( $\epsilon$ )	Q	
サンプル 1*	0*	HB	3.20	220	$10^{14}$
サンプル 2*	10*	HB	3.21	220	$10^{14}$
サンプル 3*	20*	HB	3.22	222	$10^{14}$
サンプル 4*	30*	HB	3.28	223	$10^{14}$
サンプル 5	40	VO	3.32	230	$10^{14}$
サンプル 6	50	VO	3.40	220	$10^{14}$
サンプル 7	60	VO	3.45	200	$10^{13}$
サンプル 8*	70*	VO	3.49	152	$10^7$

表中、HB : UL94のHBは満足するが、VOは満足しない。

VO : UL94のVOを満足。

を表す。

また、\*) は本発明の範囲外、および好ましい範囲外を表す。

【 0 0 7 2 】

表 1 から明らかなように、難燃剤の含有率が 3 0 wt% 以下のサンプルは、UL 9 4 V 0 を満足していない。また、難燃剤を 4 0 wt% 以上含有するものは UL 9 4 V 0 を満足するが、含有率が 7 0 wt% になると P C T 試験にて体積抵抗率が極端に劣化している。

【 0 0 7 3 】

#### <実施例 2>〔固形粉末の圧力成形による形成〕

あらかじめ、ポリビニルベンジルエーテル化合物をトルエン中に 5 5 wt% となるよう溶解した。この樹脂溶液に、難燃剤としてハロゲン化リン酸エステル（大八化学製 C R 9 0 0）を投入し、ボールミルで 2 4 時間混合した。このとき、難燃剤の配合比が 1 0 wt%、2 0 wt%、3 0 wt%、4 0 wt%、5 0 wt%、6 0 wt%、7 0 wt% 混合したサンプルを作成した。また、比較サンプルとして難燃剤を含有しないサンプルを作成した。



【 0 0 7 4 】

得られたスラリーを 9 0 ° C、1 5 時間で乾燥し、固形状の樹脂 - 難燃剤の混合体を作成した。この混合体を乳鉢で粉碎し、混合体の原料粉末を得た。得られた原料粉末を金型に所定量入れ、1 2 0 ° C、 $2.94 \times 10^6 \text{ Pa}$  ( $30 \text{ kgf/cm}^2$ )、2 0 分でプレス成形してプリプレグを得た。このプリプレグの膜厚は 1. 8 mm であった。

【 0 0 7 5 】

次いで、得られたプリプレグを 1 1 0 ° C / 3 0 分、1 8 0 ° C / 3 0 分のステップキュア (プレス圧力:  $2.94 \times 10^6 \text{ Pa}$  ( $30 \text{ kgf/cm}^2$ )) にてプレス成形を行い、難燃性基板を得た。

【 0 0 7 6 】

得られた難燃性基板の厚みは 1. 6 mm であった。

【 0 0 7 7 】

得られた各サンプルを U L 9 4 規格に従って、長さ: 1 2 7 mm、幅: 1 2. 7 mm、厚さ: 1. 6 mm の試験片に切り出して難燃性について評価した。また、P C T 試験として、1 2 1 ° C、2 気圧  $\times$  5 0 時間の条件で、体積抵抗率 (J I S 規格 C 6 4 8 1 に基づく) を測定した。誘電率 ( $\epsilon_r$ )、誘電正接については、長さ: 1 0 0 mm、幅: 1. 5 mm、厚さ: 1. 6 mm の試験片を切り出して、振動法により 1 GHz における誘電率と誘電正接を測定し、Q 値を算出した。結果を表 2 に示す。

【 0 0 7 8 】



【表 2】

No.	難燃剤 (wt%)	難燃性 UL94	電気的特性		PCT ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )
			誘電率( $\epsilon$ )	Q	
サンプル 1*	0*	HB	2.65	260	$10^{14}$
サンプル 2*	10*	HB	2.67	261	$10^{14}$
サンプル 3*	20*	HB	2.66	259	$10^{14}$
サンプル 4*	30*	HB	2.72	260	$10^{14}$
サンプル 5	40	VO	2.81	257	$10^{14}$
サンプル 6	50	VO	2.86	262	$10^{14}$
サンプル 7	60	VO	2.91	241	$10^{13}$
サンプル 8*	70*	VO	2.99	198	$10^7$

表中、HB : UL94のHBは満足するが、VOは満足しない。

VO : UL94のVOを満足。

を表す。

また、\*) は本発明の範囲外、および好ましい範囲外を表す。

## 【0079】

表 2 から明らかなように、難燃剤の含有率が 30 wt% 以下のサンプルは、UL 94 VO を満足していない。また、難燃剤を 40 wt% 以上含有するものは UL 94 VO を満足するが、含有率が 70 wt% になると PCT 試験にて体積抵抗率が極端に劣化している。また、ガラスクロス上に形成した実施例 1 のサンプルと比較すると、誘電率が若干低めとなり、Q 値は若干高くなっている。これは、ガラスクロスの電気的特性の影響によるものと考えられる。

## 【0080】

## 【発明の効果】

以上のように本発明によれば、難燃性に優れ、かつ高周波での電気特性が良好な電子部品、回路基板に用いることの可能な難燃性基板およびプリプレグを提供することができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図 1】

本発明の銅箔付基板の形成例を示す工程図である。

【図 2】

本発明の銅箔付基板の形成例を示す他の工程図である。

【図 3】

本発明の銅箔付基板の形成例を示す工程図である。

【図 4】

本発明の銅箔付基板の形成例を示す他の工程図である。

【図 5】

本発明の多層基板の形成例を示す工程図である。

【図 6】

本発明の多層基板の形成例を示す工程図である。

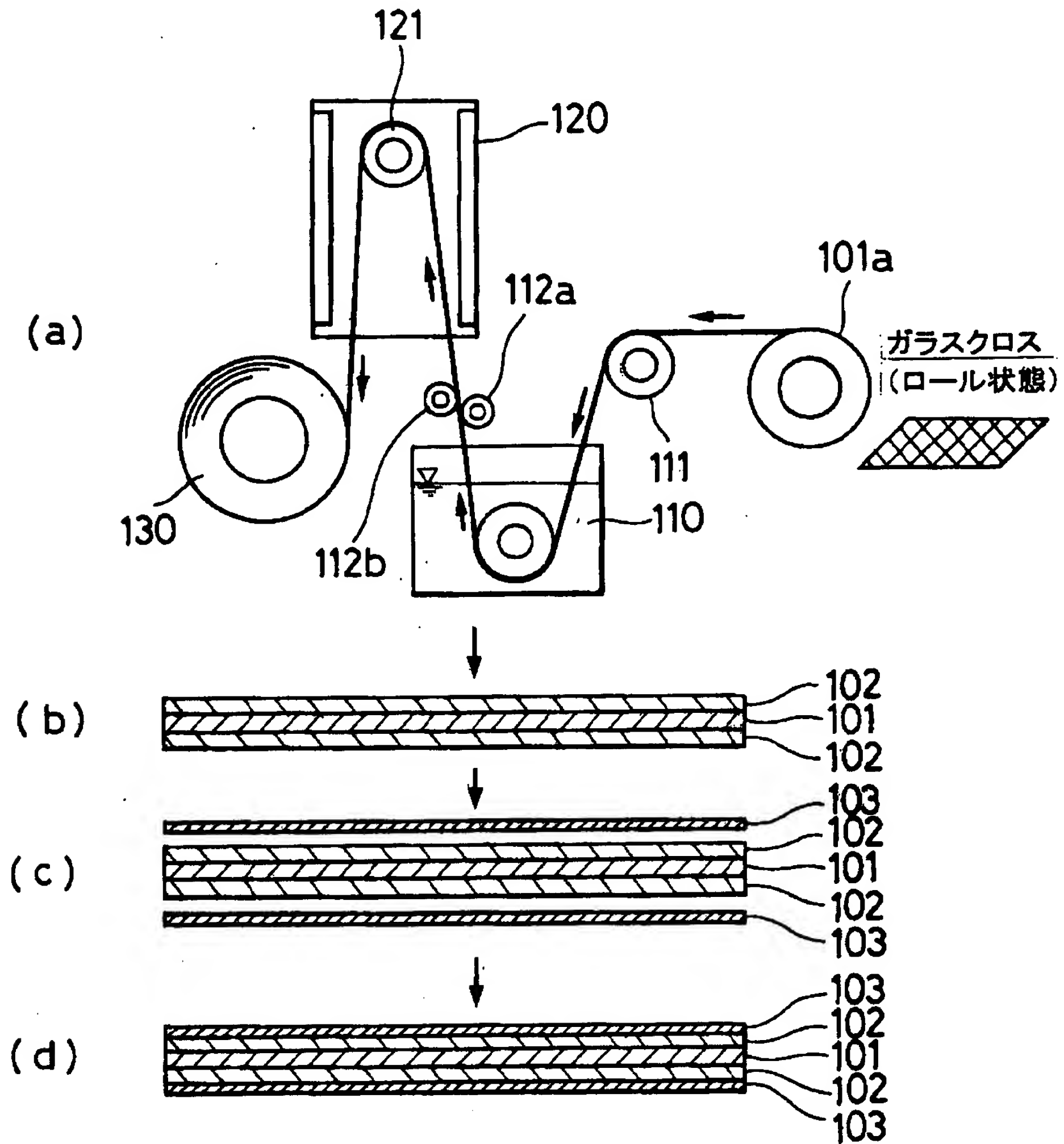
【符号の説明】

- 1 プリプレグ
- 2 Cu箔
- 3 スルーホール
- 4 Cuメッキ膜
- 2 1 導体パターン

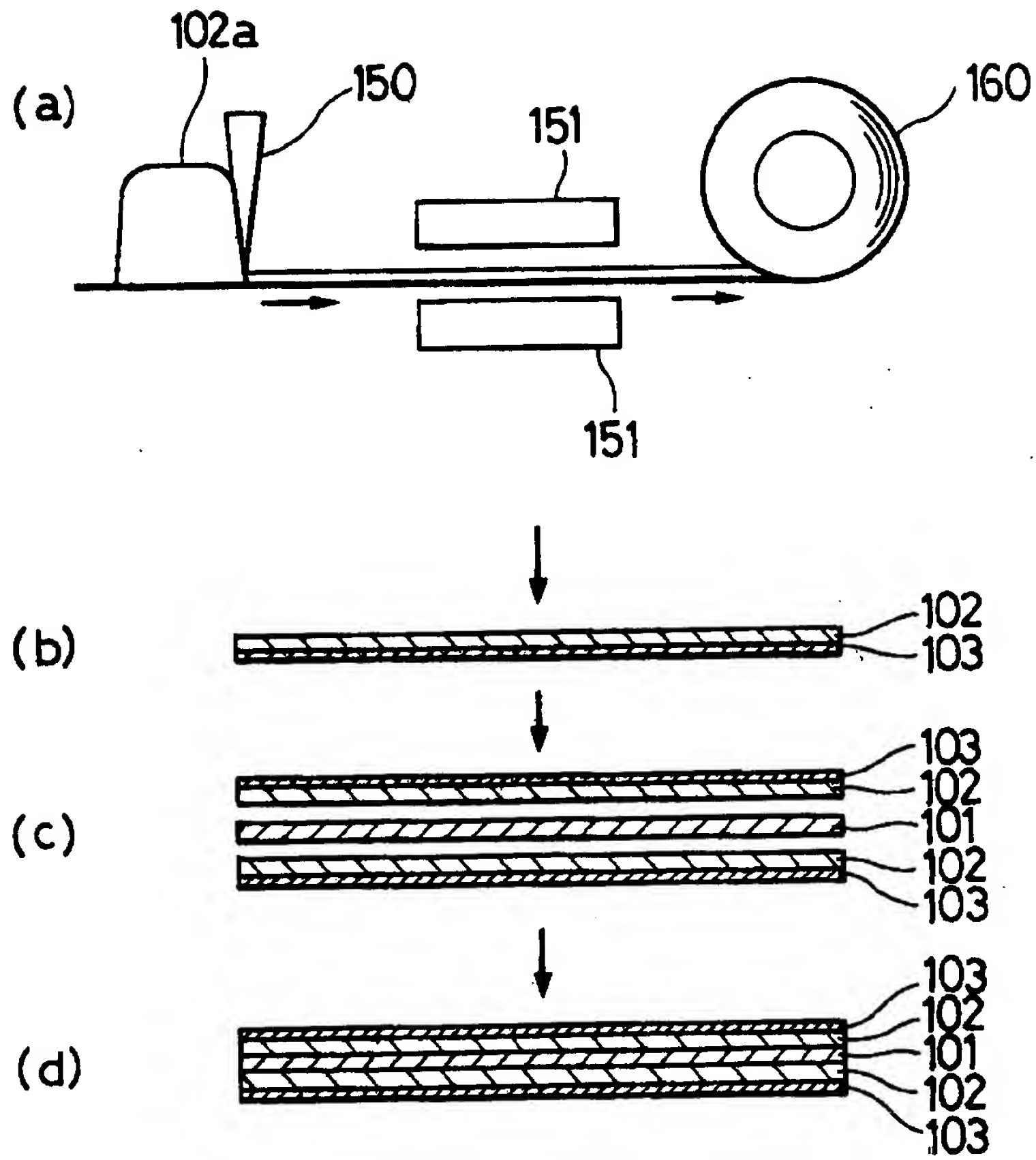
【書類名】

図面

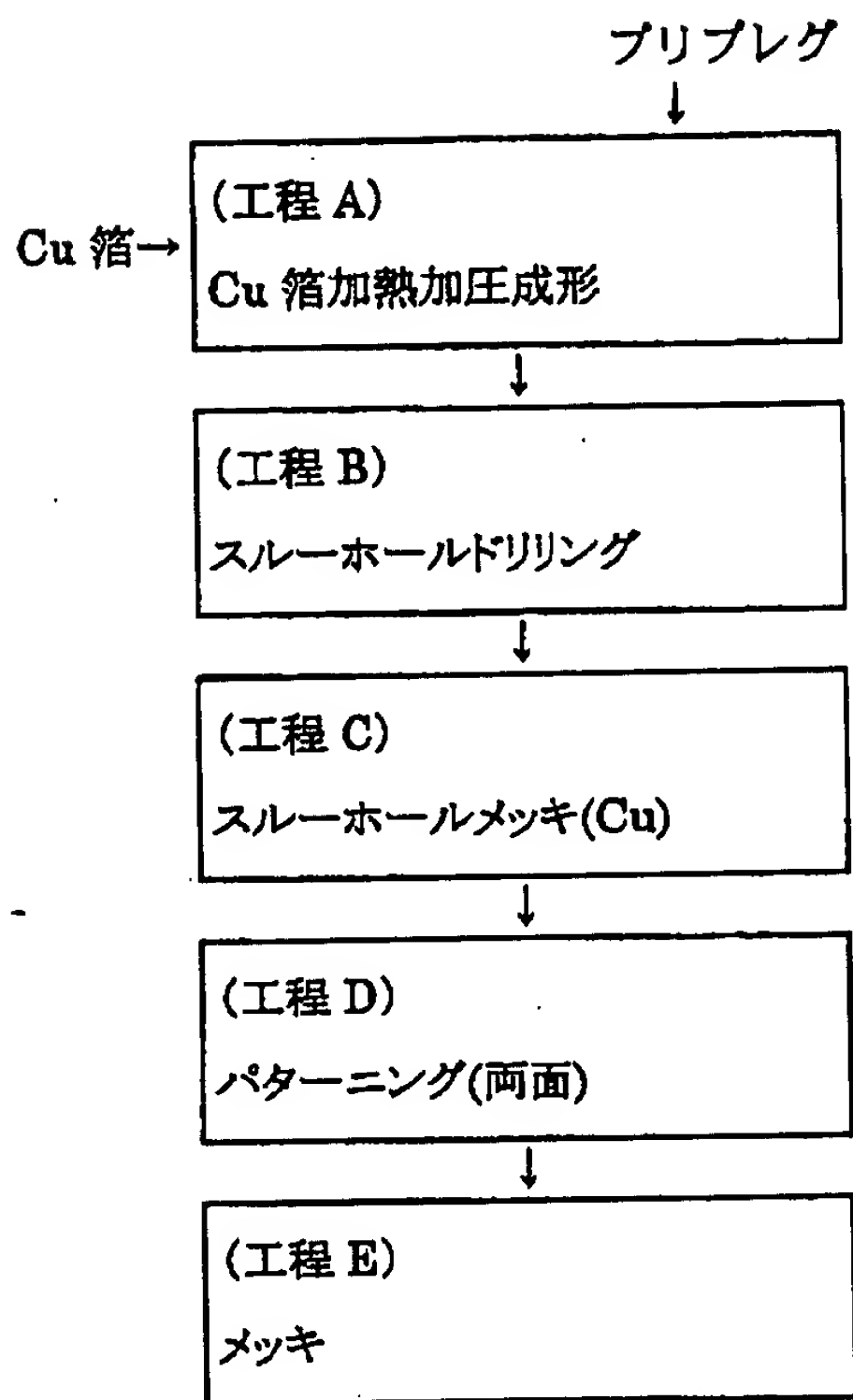
【図 1】



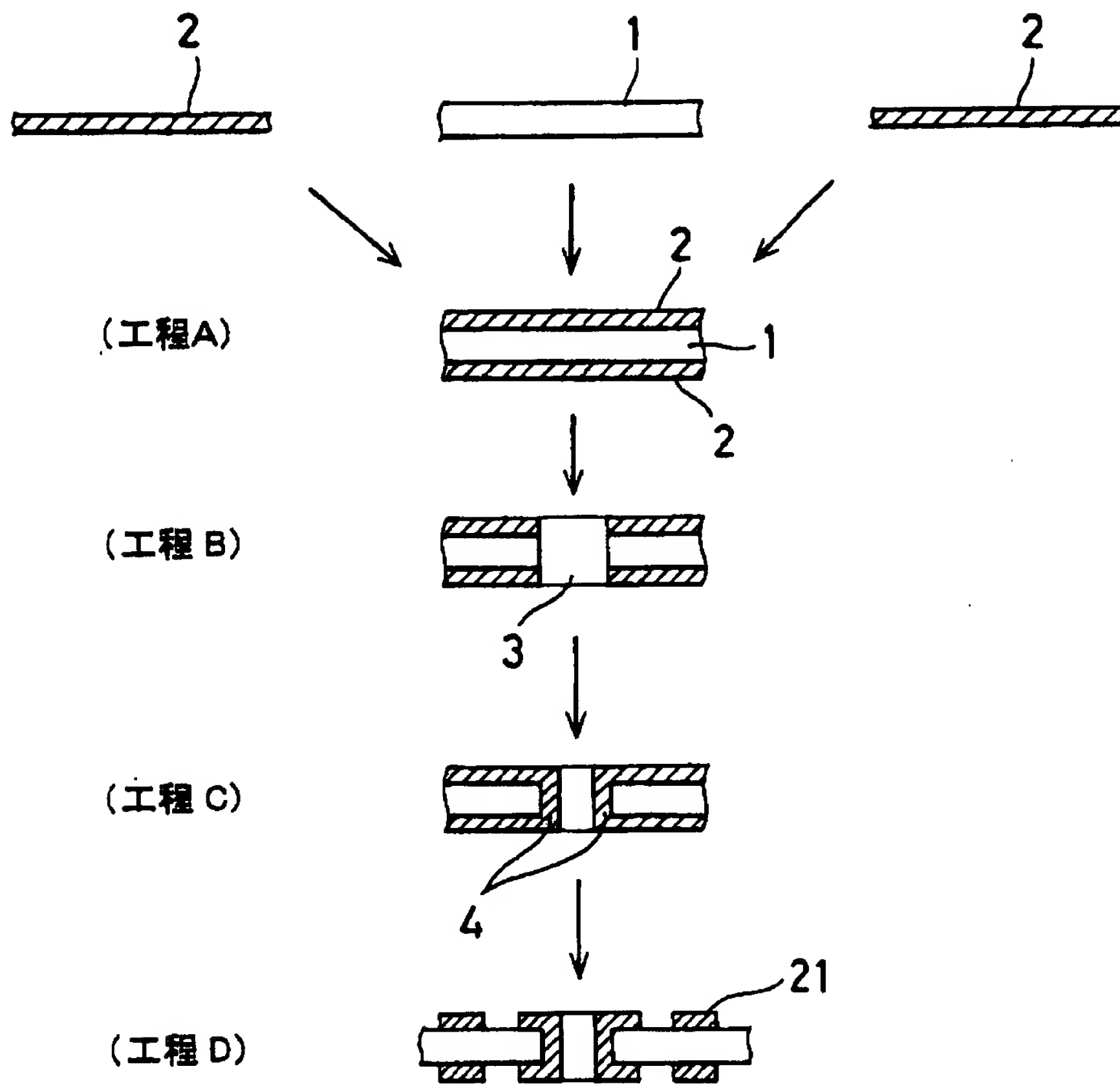
【図 2】



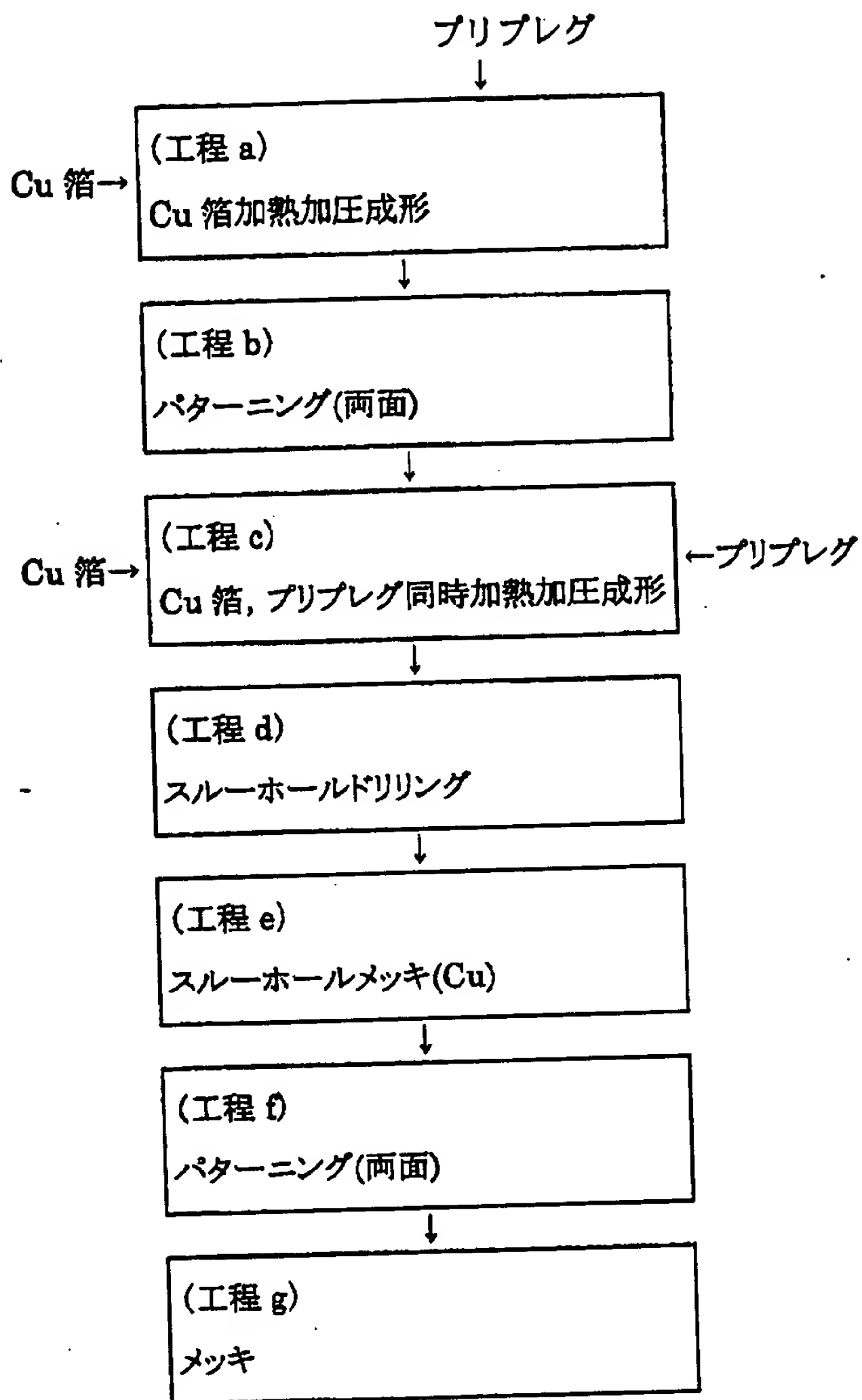
【図 3】



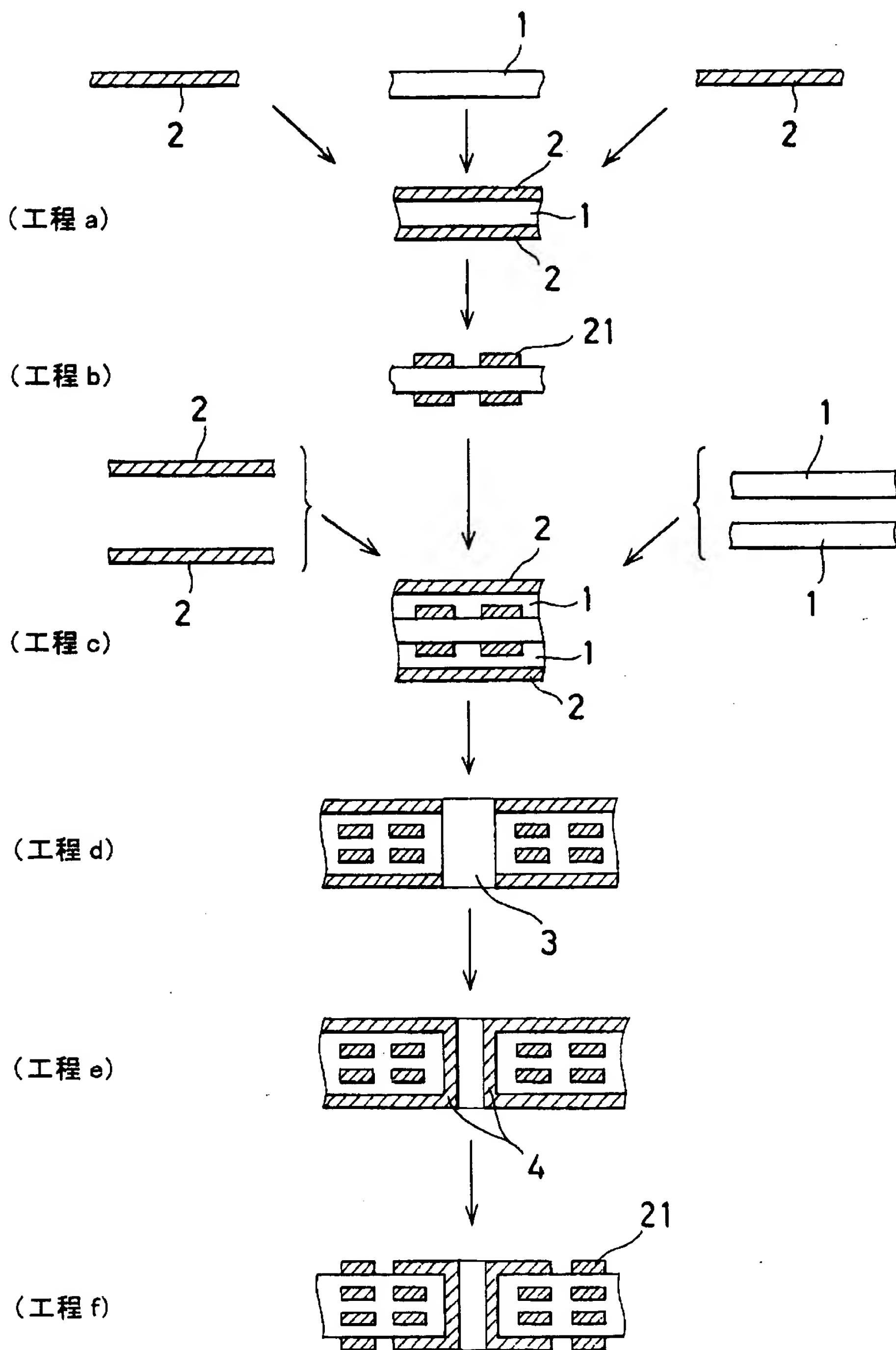
【図 4】



【図 5】



【図 6】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 難燃性に優れ、かつ高周波での電気特性が良好な電子部品、回路基板に用いることの可能な難燃性基板およびプリプレグを提供する。

【解決手段】 ポリビニルベンジルエーテル化合物に難燃剤が分散されている構成の難燃性基板およびプリプレグとした。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 3 0 6 7]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 3 0 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都中央区日本橋 1 丁目 1 3 番 1 号
氏 名	ティーディーケイ株式会社

日本国特許庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

F066045

#2

JC862 U.S. PTO

09/748261



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。  
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

1999年12月28日

出願番号  
Application Number:

平成11年特許願第375753号

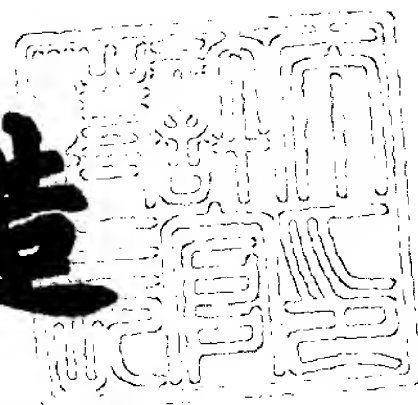
出願人  
Applicant(s):

ティーディーケー株式会社

2000年 8月18日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3066427

【書類名】 特許願  
 【整理番号】 11P349  
 【あて先】 特許庁長官 殿  
 【国際特許分類】 H03B 5/18  
 H01F 17/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケ  
 イ株式会社内

【氏名】 高谷 稔

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケ  
 イ株式会社内

【氏名】 小更 恒

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケ  
 イ株式会社内

【氏名】 遠藤 敏一

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケ  
 イ株式会社内

【氏名】 高原 誠志

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケ  
 イ株式会社内

【氏名】 阿部 敏之

【特許出願人】

【識別番号】 000003067

【氏名又は名称】 ティーディーケイ株式会社

【代表者】 澤部 肇

【代理人】

【識別番号】 100082865

【弁理士】

【氏名又は名称】 石井 陽一

【電話番号】 3839-0367

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 007146

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

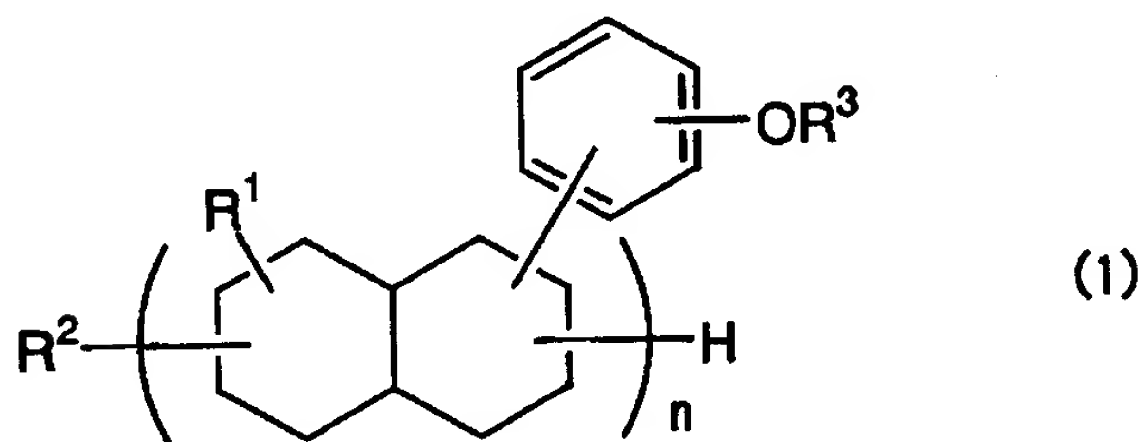
【発明の名称】 積層電子部品

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくともポリビニルベンジルエーテル化合物を有する有機誘電体層、ポリビニルベンジルエーテル化合物に磁性粉が分散されている複合磁性体層、ポリビニルベンジルエーテル化合物に誘電体粉末が分散されている複合誘電体層のいずれかを有する積層電子部品。

【請求項 2】 前記ポリビニルベンジルエーテル化合物は、下記一般式（1）で示される請求項 1 の積層電子部品。

【化 1】



（式中、 $R^1$  はメチル基またはエチル基を示し、 $R^2$  は水素原子または炭素数 1 ～ 10 の炭化水素基を示し、 $R^3$  は水素原子またはビニルベンジル基を示し（但し、水素原子とビニルベンジル基とのモル比は 60 : 40 ～ 0 : 100 である）、 $n$  は 2 ～ 4 の数を示す）で示されるポリビニルベンジルエーテル化合物。

【請求項 3】 少なくとも強化繊維を包含する層を 1 層有する請求項 1 または 2 の積層電子部品。

【請求項 4】 ポリビニルベンジルエーテル化合物を有し、  
比誘電率が 2.6 ～ 3.5、誘電正接が 0.0025 ～ 0.005 である有機誘電体層を少なくとも 1 層有する請求項 1 ～ 3 のいずれかの積層電子部品。

【請求項 5】 ポリビニルベンジルエーテル化合物中に誘電体粉末が分散されていて、

前記誘電体粉末の比誘電率が 20 ～ 10000、誘電正接が 0.01 ～ 0.001 であり、

全体の比誘電率が 5 ～ 20、誘電正接が 0.0025 ～ 0.0075 である第

1 の複合誘電体層を少なくとも 1 層有する請求項 1 ～ 3 のいずれかの積層電子部品。

【請求項 6】 ポリビニルベンジルエーテル化合物中に誘電体粉末が分散されていて、

前記誘電体粉末の比誘電率が 2 0 ～ 1 0 0 0 0、誘電正接が 0. 0 1 ～ 0. 0 0 0 1、含有量が 4 0 ～ 6 5 体積%であり、

全体の比誘電率が 1 0 ～ 4 0、誘電正接が 0. 0 0 2 5 ～ 0. 0 0 7 5 である第 2 の複合誘電体層を少なくとも 1 層有する請求項 1 ～ 3 のいずれかの積層電子部品。

【請求項 7】 ポリビニルベンジルエーテル化合物中に磁性粉が分散されていて、

前記磁性粉の含有量が 2 5 ～ 6 5 体積%であり、

全体の透磁率が 3 ～ 2 0 である複合磁性体層を少なくとも 1 層有する請求項 1 ～ 3 のいずれかの積層電子部品。

【請求項 8】 少なくともいずれかの層に 1 種または 2 種以上の難燃剤を含有する請求項 1 ～ 7 のいずれかの積層電子部品。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、プリプレグおよび基板を用いた積層電子部品や積層回路に関し、特に高周波数領域（1 0 0 MHz以上）での使用に好適であり、磁気特性を利用した用途や磁気シールドを目的とする使用に適したプリプレグおよび基板を用いた積層電子部品に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

近年、通信用、民生用、産業用等の電子機器の分野における実装方法の小型化・高密度化への指向は著しいものがあり、それに伴って材料の面でもより優れた耐熱性、寸法安定性、電気特性、成形性が要求されつつある。

【0 0 0 3】

高周波用電子部品もしくは高周波用多層基板としては、焼結フェライトや焼結セラミックを基板状に多層化、成形したものが一般に知られている。これらの材料を多層基板にすることは、小型化が図れるというメリットがあることから従来より用いられてきた。

【0004】

しかしながら、焼結フェライト材料では磁気特性を示す透磁率 $\mu$ の周波数特性が500MHz程度までしか伸びないため、GHzの高周波帯域での使用は限られてしまっていたり、材料の比誘電率が大きく浮遊容量の影響を受け、高周波特性の低下という課題を有していた。

【0005】

また、単に焼結セラミックを用いたのでは比誘電率を4以下にすることが困難であり、高周波特性を高めるためにはさらなる低誘電率が望まれていた。

【0006】

高周波特性を改善する方法としては、焼結フェライト等のセラミック磁性材料、もしくはセラミック誘電材料と有機樹脂材料の複合材料による基板を提供する試みがなされている（特開平9-76341号公報、特開平11-192620号公報、特開平8-69712号公報）。しかしながら、未だに所望の高周波特性を得られていないというのが現状である。

【0007】

さらに、焼結フェライトと焼結セラミックといった異材質を同一積層基板内部に含有させ、多層化させる場合においては、線膨張係数の違いによりクラックが発生し易いといった問題も有していた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、少なくとも高周波特性に優れた樹脂基板と、高周波特性に優れた磁性基板と、高周波特性に優れた誘電体基板とのいずれかを用いることで、高周波特性に優れ、ひいては総合的な電気特性に優れた高周波用積層電子部品を提供することである。

【0009】



【課題を解決するための手段】

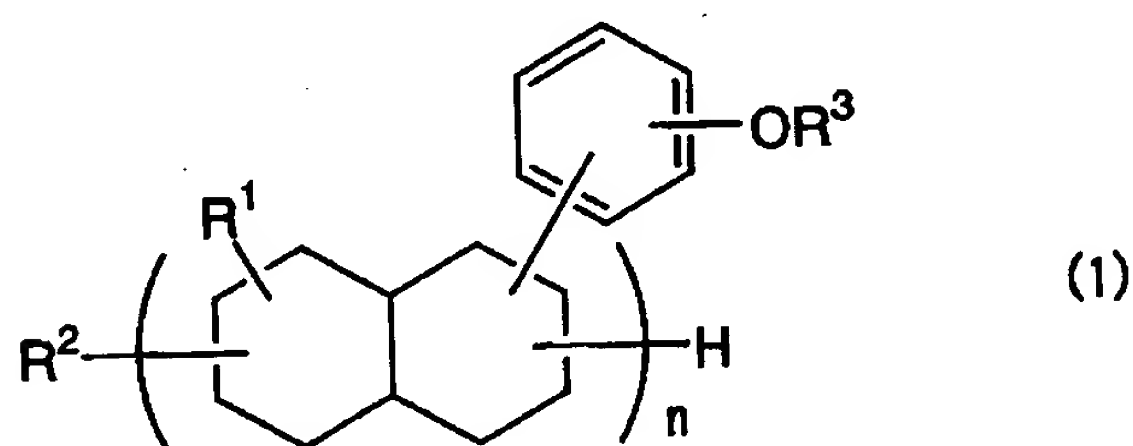
上記目的は、下記の本発明によって達成される。

(1) 少なくともポリビニルベンジルエーテル化合物を有する有機誘電体層、ポリビニルベンジルエーテル化合物に磁性粉が分散されている複合磁性体層、ポリビニルベンジルエーテル化合物に誘電体粉末が分散されている複合誘電体層のいずれかを有する積層電子部品。

(2) 前記ポリビニルベンジルエーテル化合物は、下記一般式(1)で示される上記(1)の積層電子部品。

【0010】

【化2】



【0011】

(式中、 $R^1$  はメチル基またはエチル基を示し、 $R^2$  は水素原子または炭素数1～10の炭化水素基を示し、 $R^3$  は水素原子またはビニルベンジル基を示し(但し、水素原子とビニルベンジル基とのモル比は60:40～0:100である)、 $n$ は2～4の数を示す)で示されるポリビニルベンジルエーテル化合物。

(3) 少なくとも強化繊維を包含する層を1層有する上記(1)または(2)の積層電子部品。

(4) ポリビニルベンジルエーテル化合物を有し、

比誘電率が2.6～3.5、誘電正接が0.0025～0.005である有機誘電体層を少なくとも1層有する上記(1)～(3)のいずれかの積層電子部品。

(5) ポリビニルベンジルエーテル化合物中に誘電体粉末が分散されていて

前記誘電体粉末の比誘電率が20～10000、誘電正接が0.01～0.0

0 1 であり、

全体の比誘電率が 5 ~ 2 0、誘電正接が 0. 0 0 2 5 ~ 0. 0 0 7 5 である第 1 の複合誘電体層を少なくとも 1 層有する上記 (1) ~ (3) のいずれかの積層電子部品。

(6) ポリビニルベンジルエーテル化合物中に誘電体粉末が分散されていて

前記誘電体粉末の比誘電率が 2 0 ~ 1 0 0 0 0、誘電正接が 0. 0 1 ~ 0. 0 0 0 1、含有量が 4 0 ~ 6 5 体積% であり、

全体の比誘電率が 1 0 ~ 4 0、誘電正接が 0. 0 0 2 5 ~ 0. 0 0 7 5 である第 2 の複合誘電体層を少なくとも 1 層有する上記 (1) ~ (3) のいずれかの積層電子部品。

(7) ポリビニルベンジルエーテル化合物中に磁性粉が分散されていて、

前記磁性粉の含有量が 2 5 ~ 6 5 体積% であり、

全体の透磁率が 3 ~ 2 0 である複合磁性体層を少なくとも 1 層有する上記 (1) ~ (3) のいずれかの積層電子部品。

(8) 少なくともいずれかの層に 1 種または 2 種以上の難燃剤を含有する上記 (1) ~ (7) のいずれかの積層電子部品。

【0 0 1 2】

【作用】

本発明は少なくともポリビニルベンジルエーテル化合物、ポリビニルベンジルエーテル化合物と磁性粉との複合材料、およびポリビニルベンジルエーテル化合物と誘電体粉末との複合材料のいずれかを用いて多層基板を構成することにより、比誘電率が小さく、高周波特性に優れた磁性基板と、高周波特性に優れた誘電体基板を可能としている。このことが、結果として総合的に高周波特性に優れた多層基板、これを用いた電子部品を可能としている。

【0 0 1 3】

なお、高周波用多層基板としては、フッ素樹脂、ポリイミド樹脂等の材料により構成されたものも検討されているが（特開平 1 1 - 1 1 6 6 7 2 号公報、特開平 7 - 3 3 5 4 4 0 号公報）、多層化が困難であるといった課題を有している。

このため、本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物を用いた基板、およびその複合材では従来のガラスエポキシ基板と同等の工程で容易に多層化でき、既存の製造設備を使って製造できることから製造コストの面でも極めて有用である。

【0014】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の積層電子部品は、少なくともポリビニルベンジルエーテル化合物を有する有機誘電体層、ポリビニルベンジルエーテル化合物に磁性粉が分散されている複合磁性体層、ポリビニルベンジルエーテル化合物に誘電体粉末が分散されている複合誘電体層のいずれかを有するものである。このような構成とすることによって、誘電率の調整が容易となり、低誘電率化も可能で、高周波数領域（100 MHz以上、特に100 MHz以上10 GHz以下の領域）での使用に好適である。また、複合磁性体層は優れた磁気特性を利用した用途や磁気シールドを目的とした使用に適している。一方、複合誘電体層は高周波数帯域で、比較的高いQや $\epsilon$ を得ることも可能であり、こうした特性が要求される用途（例えばストリップラインや、インピーダンスの整合回路、遅延回路、アンテナ等の電子部品）に適した複合誘電体基板となり、しかも高強度である。また、このような複合磁性体層、あるいは複合誘電体層を用いて基板を形成する場合、接着剤等を用いることなく、銅箔との接着やパターニングが実現でき、かつ多層化を実現することができる。こうしたパターニングや多層化処理は、通常の基板製造工程と同じ工程でできるので、コストダウンおよび作業性の改善を図ることができる。また、このようにして得られる基板による積層電子部品は、高強度で、高周波特性の向上したものである。

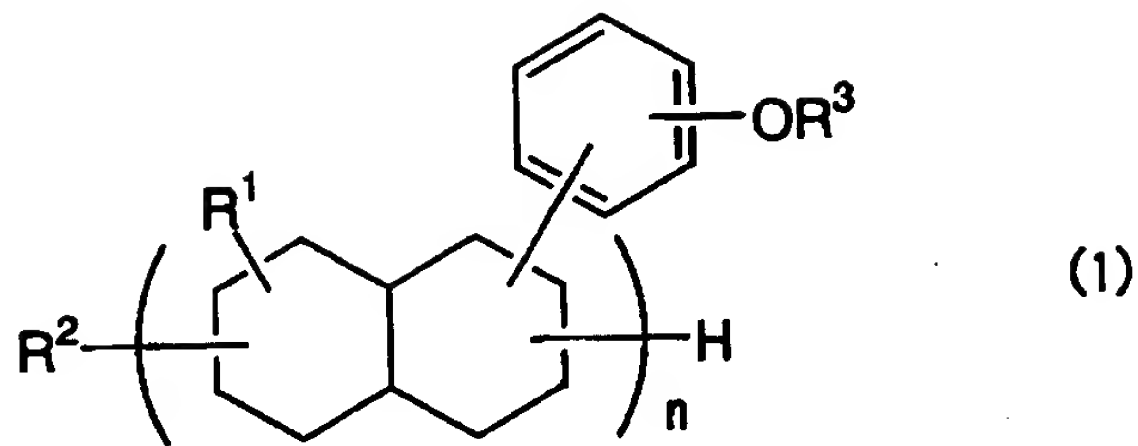
【0015】

さらに、本発明を説明する。

本発明の積層電子部品に用いられるポリビニルベンジルエーテル化合物は、下記一般式（1）で示されるものが好ましい。

【0016】

【化 3】



【0 0 1 7】

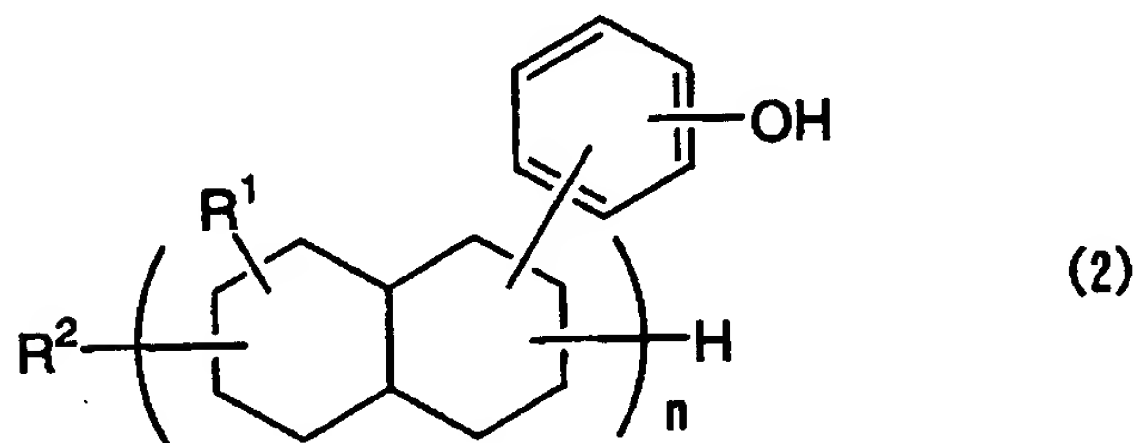
(式中、 $R^1$  はメチル基またはエチル基を示し、 $R^2$  は水素原子または炭素数 1 ～ 10 の炭化水素基を示し、 $R^3$  は水素原子またはビニルベンジル基を示し（但し、水素原子とビニルベンジル基とのモル比は 60 : 40 ～ 0 : 100 である）、 $n$  は 2 ～ 4 の数を示す)

【0 0 1 8】

また本発明は、下記一般式 (2)

【0 0 1 9】

【化 4】



【0 0 2 0】

(式中、 $R^1$  はメチル基またはエチル基を示し、 $R^2$  は水素原子または炭素数 1 ～ 10 の炭化水素基を示し、 $n$  は 2 ～ 4 の数を示す) で示されるポリフェノールと、ビニルベンジルハライドとを、アルカリ金属水酸化物の存在下で反応させて得られる、上記一般式 (1) で示されるポリビニルベンジルエーテル化合物を用いてもよい。

【0 0 2 1】

上記一般式 (1) で示される本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物において、 $R^1$  はメチル基またはエチル基を示し、 $R^2$  は水素原子または炭素数 1 ～

ポリフェノールとビニルベンジルハライドとの配合割合は、適宜設計することができるが、例えばモル比として、ポリフェノール：ビニルベンジルハライド＝100：40～100：120であることができる。

【0026】

極性中性溶媒としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジオキサン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、1,3-ジメトキシプロパン、1,2-ジメトキシプロパン、テトラメチレンスルホン、ヘキサメチルホスホアミド、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトンおよびこれらの混合物が挙げられる。

【0027】

アルカリ金属水酸化物としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムおよびこれらの混合物等が挙げられる。アルカリ金属水酸化物の配合割合は、例えばフェノール性水酸基1モルに対して1.1～2.0倍モル程度がよい。

【0028】

反応温度および反応時間は、それぞれ30～100℃で、0.5～20時間であればよい。

【0029】

これとは別の方法として、相間移動触媒、例えば第4級アンモニウム塩の存在下で、上記ポリフェノールとビニルベンジルハライドとを、水／有機溶剤混合液中、アルカリ金属水酸化物を脱塩酸剤として100℃までの温度で反応させることにより、本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物が得られる。

【0030】

なお、上記方法で本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物を製造した場合、ポリフェノールとビニルベンジルハライドの配合設計により、出発原料の一つである一般式(2)のポリフェノールにおけるフェノール性水酸基が、すべてビニルベンジル基に置換させないものを作ることができる。この場合、上記反応により得られるものは、本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物と一般式(2)のポリフェノールとの混合体である。本発明においては、特定割合未満、すな

わち両者に対して 60 モル%未満であれば、このポリフェノールは存在していてもよい。しかし、60 モル%を超えると、後に行う硬化反応が十分に達成されず、また良好な誘電特性を示さなくなるので好ましくない。

【0031】

一般式(2)のポリフェノール水酸基のビニルベンジル基への置換率は、40～100 モル%、好ましくは 60～100 モル%である。この置換率は、当然のことながら高ければ高いほど望ましい。この置換率は、ポリフェノールと、ビニルベンジルハライドとの配合設計により適宜調整することができる。

【0032】

ポリフェノールの存在が許されない場合は、ポリフェノールとビニルベンジルハライドとの配合設計および適当な手段、例えば溶媒／非溶媒系の組み合わせによる再沈殿精製法により未反応原料等を除去すればよい。

【0033】

本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物は、それ自体あるいは他の共重合可能な単量体と重合および硬化させることにより、広い周波数領域で良好で一定で、且つ温度や吸湿性に依存しにくい誘電特性を示し、さらに耐熱性にも優れる樹脂として使用することができる。

【0034】

共重合可能な単量体としては、例えばスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、ジビニルベンジルエーテル、アリルフェノール、アリルオキシベンゼン、ジアリルフタレート、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、ビニルピロリドン等が挙げられる。これらの単量体の配合割合は、ポリビニルベンジルエーテル化合物に対して、2～50 重量%程度である。

【0035】

また、本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物は、既知の熱硬化性樹脂、例えばビニルエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、マレイミド樹脂、ポリフェノールのポリシアナート樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ビニルベンジル化合物等や、既知の熱可塑性樹脂、例えばポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホン、ポリアセタール、ジシクロペンタジエン系樹脂等と組み合わせて使用

することも可能である。その配合割合は、本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物に対して 5 ～ 9 0 重量%程度である。中でも好ましくは、ビニルエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、マレイミド樹脂、ポリフェノールのポリシアナート樹脂、エポキシド樹脂およびこれらの混合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である。

【 0 0 3 6 】

本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物自体、あるいはこの化合物と他の単量体または熱硬化性樹脂とを含有してなる硬化性樹脂組成物の重合および硬化は、公知の方法で行うことができる。硬化は、硬化剤の存在下または不存在下のいずれでも可能である。硬化剤を使用する場合は、例えば過酸化ベンゾイル、メチルエチルケトンパーオキシド、ジクミルパーオキシド、 $t$ -ブチルパーベンゾエート等の公知のラジカル重合開始剤を使用することができる。使用量は、ポリビニルベンジルエーテル化合物 1 0 0 重量部に対して 0 ～ 1 0 重量部である。

【 0 0 3 7 】

硬化温度は、硬化剤の使用の有無および硬化剤の種類によっても異なるため一概に規定できないが、2 0 ～ 2 5 0 ℃、好ましくは 5 0 ～ 2 5 0 ℃である。温度が 2 0 ℃未満では、十分な硬化が得られない。

【 0 0 3 8 】

また、硬化の調整のために、ハイドロキノン、ベンゾキノン、銅塩等を配合できる。

【 0 0 3 9 】

本発明の積層電子部品は、上記ポリビニルベンジルエーテル化合物から形成され、比誘電率が 2 . 6 ～ 3 . 5、誘電正接が 0 . 0 0 2 5 ～ 0 . 0 0 5 である有機誘電体層を少なくとも 1 層有することが好ましい。このような、有機誘電体層は、分布容量を少なくすることができるため、特にコイル等のインダクタ素子の形成に適している。

【 0 0 4 0 】

本発明の積層電子部品は、ポリビニルベンジルエーテル化合物中に誘電体粉末が分散されていて、前記誘電体粉末の比誘電率が 2 0 ～ 1 0 0 0 0、誘電正接が



0.01~0.0001であり、全体の比誘電率が5~20、誘電正接が0.0025~0.0075である第1の複合誘電体層を少なくとも1層有することが好ましい。このような構成とすることにより、適度な誘電率と、高いQとを得ることができ、伝達ロスが少なくなり、特にバルントランス、アンテナ、パワーアンプ等の電子回路の形成に適している。

【0041】

本発明の積層電子部品は、ポリビニルベンジルエーテル化合物中に誘電体粉末が分散されていて、前記誘電体粉末の比誘電率が20~10000、誘電正接が0.01~0.0001、含有量が40~65 vol%であり、全体の比誘電率が10~40、誘電正接が0.0025~0.0075である第2の複合誘電体層を少なくとも1層有することが好ましい。このような構成とすることにより、適度なQ値と高い誘電率を得ることができ、特にコンデンサやパッチアンテナ、あるいはVCO（電圧制御発振器）、パワーアンプ等の電子回路の形成に適している。

【0042】

本発明の積層電子部品は、ポリビニルベンジルエーテル化合物中に磁性粉が分散されていて、この磁性粉の含有量が25~65体積%であり、全体の透磁率が3~20である複合磁性体層を少なくとも1層有することが好ましい。このような構成とすることにより、適度な透磁率を確保しつつ低誘電率となり、高周波数領域（100MHz以上、特に100MHz以上10GHz以下の領域）での使用が可能となり、磁性粉の含有量を大きくできることから磁気特性を利用した電子部品や電子部品の磁気シールドに適したものとなる。

【0043】

これらの構成層は、少なくとも上記いずれかの層が一層以上含まれていればよく、目的とする積層電子部品の構成、機能等により適宜組み合わせて用いればよい。

【0044】

本発明に用いるセラミクス粉末、特に上記第1の複合誘電体層に含有されるセラミック粉末は高いQとある程度の比誘電率を持つことを必要とする。特に2GH



zでの比誘電率が20～10000、誘電正接が0.01～0.0001であることが好ましく、さらにQが250～50000であることが好ましい。このような構成により高いQと比誘電率の複合誘電体を得ることが可能である。

【0045】

本発明に用いるセラミクス粉末は、高周波数帯域において、分散媒となる樹脂よりも大きい比誘電率とQを持つセラミクス粉末であればよく、2種類以上用いてもよい。セラミック粉末は、第1の複合誘電体層全体の比誘電率が5～20、誘電正接が0.0025～0.0075となるように含有されていればよい。

【0046】

セラミクス粉末はサファイヤなどの単結晶粉末や多結晶のアルミナ粉末でもよく、これらも含めて、セラミクス粉末の種類は例えば以下の組成を主成分とする誘電体の粉末であることが好ましい。併せて2GHzにおける比誘電率 $\epsilon$ およびQ値を示す。

【0047】

Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> [ $\epsilon$ =7、Q=20000]、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [ $\epsilon$ =9.8、Q=40000]、MgTiO<sub>3</sub> [ $\epsilon$ =17、Q=22000]、ZnTiO<sub>3</sub> [ $\epsilon$ =26、Q=800]、Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> [ $\epsilon$ =15、Q=700]、TiO<sub>2</sub> [ $\epsilon$ =104、Q=15000]、CaTiO<sub>3</sub> [ $\epsilon$ =170、Q=1800]、SrTiO<sub>3</sub> [ $\epsilon$ =255、Q=700]、SrZrO<sub>3</sub> [ $\epsilon$ =30、Q=1200]、BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [ $\epsilon$ =42、Q=5700]、BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> [ $\epsilon$ =38、Q=9000]、Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub> [ $\epsilon$ =39、Q=9000]、Ba<sub>2</sub>(Ti,Sn)<sub>9</sub>O<sub>20</sub> [ $\epsilon$ =37、Q=5000]、ZrTiO<sub>4</sub> [ $\epsilon$ =39、Q=7000]、(Zr,Sn)TiO<sub>4</sub> [ $\epsilon$ =38、Q=7000]、BaNd<sub>2</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>14</sub> [ $\epsilon$ =83、Q=2100]、BaSm<sub>2</sub>TiO<sub>14</sub> [ $\epsilon$ =74、Q=2400]、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>系 [ $\epsilon$ =88、Q=2000]、PbO-BaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>系 [ $\epsilon$ =90、Q=5200]、(Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、PbO)-BaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>系 [ $\epsilon$ =105、Q=2500]、La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [ $\epsilon$ =44、Q=4000]、Nd<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [ $\epsilon$ =37、Q=1100]、(Li,Sm)TiO<sub>3</sub> [ $\epsilon$ =81、Q=2050]、Ba(Mg<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> [ $\epsilon$ =25、Q=35000]、Ba(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> [ $\epsilon$ =30、Q=14000]、Ba(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> [ $\epsilon$ =41、Q=9200]、Sr(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> [ $\epsilon$ =40、Q=4000]等。

【0048】

より好ましくは、以下の組成を主成分とするものである。

TiO<sub>2</sub>、CaTiO<sub>3</sub>、SrTiO<sub>3</sub>、BaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>系、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>系、BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>、Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub>、Ba<sub>2</sub>(Ti,Sn)<sub>9</sub>O<sub>20</sub>系、MgO-TiO<sub>2</sub>系、ZnO-TiO<sub>2</sub>系、MgO-SiO<sub>2</sub>系、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

3、等。

【0049】

セラミクス粉末の粒径は、樹脂との混練性を考えると、平均粒径0.2～100 $\mu\text{m}$ 程度が好ましく、粒径が小さくなると、樹脂との混練がしにくくなる。また、粒径が大きくなると、不均一となり、均一な分散を行うことができず、粉末の含有量が多い組成の成形の際に、緻密な成型体を得られない。

【0050】

本発明の第1の複合誘電体層は、ポリビニルベンジルエーテル化合物から得られる樹脂と上記セラミクスとを主成分とするものであるが、ポリビニルベンジルエーテル化合物とセラミクス粉末との合計量を100vol%としたとき、セラミクス粉末の含有量は10vol%以上70vol%未満であり、好ましくは20vol%以上60vol%以下の範囲である。

【0051】

セラミクス粉末が70vol%以上であると緻密な組成物が得られなくなる。また、セラミクス粉末を添加しない場合に比べて、Qが大きく低下することもある。一方、セラミクス粉末が10vol%未満であると、セラミクス粉末を含有する効果があまりみられない。

【0052】

本発明の第1の複合誘電体層は各成分を上記の範囲内で適宜設定することにより、ポリビニルベンジルエーテル化合物から得られる樹脂よりも大きくすることができ、必要に応じた比誘電率と高いQを得ることが可能となる。

【0053】

本発明に用いるセラミクス粉末、特に上記第2の複合誘電体層に含有されるセラミック粉末は特に高い比誘電率を持つことを必要とする。

【0054】

比誘電率が、好ましくは比誘電率が20～10000、誘電正接が0.01～0.0001であることが好ましく、さらにQが250～50000であることが好ましい。このようなセラミクス粉末をポリビニルベンジルエーテル化合物から得られる樹脂中に分散させることで、より高い比誘電率の複合誘電体を得るこ

とが可能である。

【0055】

本発明に用いるセラミクス粉末は、高周波数帯域、特に 2 GHz において、第 2 の複合誘電体層全体の比誘電率が 10 ~ 40、誘電正接が 0.0025 ~ 0.0075 とできる粉末であればよく、2 種類以上用いてもよいが、以下の組成を主成分とする誘電体の粉末から選択されるものが好ましい。併せて 2 GHz における比誘電率  $\epsilon$  を示す。

【0056】

$\text{BaTiO}_3$  [ $\epsilon = 1500$ ]、 $(\text{Ba}, \text{Pb})\text{TiO}_3$  系 [ $\epsilon = 6000$ ]、 $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$  系 [ $\epsilon = 9000$ ] ( $\text{Ba}, \text{Sr}$ )  $\text{TiO}_3$  系 [ $\epsilon = 7000$ ]。

【0057】

より好ましくは、以下の組成を主成分とする誘電体の粉末から選択される。

$\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$  系。

【0058】

セラミクス粉末は単結晶や多結晶の粉末でもよい。

【0059】

セラミクス粉末の粒径は、樹脂との混練性を考えると、平均粒径 0.2 ~ 100  $\mu\text{m}$  程度が好ましく、粒径が小さくなると、樹脂との混練がしにくくなる。また、粒径が大きくなると、不均一となり、均一な分散を行うことができず、粉末の含有量が多い組成の成形の際に、緻密な成形体を得られない。

【0060】

本発明の第 2 の複合誘電体層は、ポリビニルベンジルエーテル化合物から得られる樹脂と上記のセラミクスとを主成分とするものであるが、ポリビニルベンジルエーテル化合物とセラミクス粉末との合計量を 100 vol% としたとき、セラミクス粉末の含有量は 40 vol% 以上 65 vol% 未満であり、好ましくは 40 vol% 以上 60 vol% 以下の範囲である。

【0061】

フェライトとしては、 $\text{Mn}-\text{Mg}-\text{Zn}$  系、 $\text{Ni}-\text{Zn}$  系、 $\text{Mn}-\text{Zn}$  系などであり、 $\text{Mn}-\text{Mg}-\text{Zn}$  系、 $\text{Ni}-\text{Zn}$  系などが好ましい。

【 0 0 6 2 】

強磁性金属としては、カーボニル鉄、鉄-シリコン系合金、鉄-アルミ-珪素系合金（商標名：センダスト）、鉄-ニッケル系合金（商標名：パーマロイ）、アモルファス系（鉄系、コバルト系）などが好ましい。

【 0 0 6 3 】

これらを粉末にするための手段は、粉碎、造粒など公知の方法に従えばよい。

【 0 0 6 4 】

磁性粉の粒径は  $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$  であることが好ましく、平均粒径は  $1 \sim 50 \mu\text{m}$  であることが好ましい。このような粒径とすることによって、磁性粉の分散性が良好となり、本発明の効果が向上する。これに対し、磁性粉の粒径が大きくなるとペースト化した際に沈降し易くなり、均一に分散しにくい。また、肉薄の基板、プリプレグを形成しようとした場合に、表面の平滑性を得ることが困難になってくる。粒径をあまり小さくすることは實際上困難であり、 $0.01 \mu\text{m}$  程度が限度である。

【 0 0 6 5 】

磁性粉の粒度は均一であることが好ましく、必要に応じ、ふるい分けなどにより粒度をそろえてもよい。磁性粉の形状は、球形、扁平、楕円形のいずれのものでも良く、その用途により使い分ければよい。また、必要に応じて表面に酸化、カップリング、有機絶縁材のコーティングなどの処理を施してもよい。

【 0 0 6 6 】

さらに、種類、粒度分布の異なる磁性粉を 2 種以上用いてもよい。その際の混合比は任意であり、用途により用いる材料、粒度分布、混合比を調整すればよい。

【 0 0 6 7 】

磁性粉の透磁率  $\mu$  は  $10 \sim 1000000$  であることが好ましい。また、バルクの絶縁性は高い方が基板化した際の絶縁性が向上して好ましい。

【 0 0 6 8 】

本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物と磁性粉との混合比としては、形成される複合磁性体層全体の透磁率が  $3 \sim 20$  となるように添加されていればよ

い。特にガラスクロスなどに塗布するペースト段階で、樹脂と磁性粉との比率で示した場合、磁性粉の含有量は 25 ～ 65 vol% (50 ～ 90 wt%) であることが好ましい。このような磁性粉の含有量とすることで、複合磁性体層全体の透磁率が 3 ～ 20 となり、本発明の効果が向上する。これに対し、磁性粉の含有量が多くなるとスラリー化して塗工することが困難になり、基板、プリプレグの作製が困難になる。一方、磁性粉の含有量が少なくなると透磁率を確保できなくなる場合があり、磁気特性が低下してしまう。

【0069】

本発明の難燃剤としては、通常基板の難燃化のために用いられている種々の難燃剤を用いることができる。具体的には、ハロゲン化リン酸エステル、ブロム化エポキシ樹脂等のハロゲン化物、また、リン酸エステルアミド系等の有機化合物や、三酸化アンチモン、水素化アルミニウム等の無機材料を用いることができる。これらのなかでも、ハロゲン化リン酸エステル、リン酸エステルアミド系等が好ましく、特にハロゲン化リン酸エステルが好ましい。

【0070】

本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物と難燃剤との混合比としては、難燃剤にハロゲン化リン酸エステルを用いる場合、ガラスクロスなどに塗布するペースト段階で、樹脂とハロゲン化リン酸エステルとの比率で示した場合、次の関係を満たすことが好ましい。

【0071】

ポリビニルベンジルエーテル化合物：ハロゲン化リン酸エステル  
= 100 : 100 ～ 100 : 900

【0072】

すなわち、ハロゲン化リン酸エステルの含有量は 40 ～ 60 wt% であることが好ましい。このような難燃剤の含有量とすることで、本発明の効果が向上する。これに対し、難燃剤の含有量が多くなると樹脂の有する特性、特に電気的特性が劣化してくる。一方、難燃剤の含有量が少なくなると難燃化が困難となり、特に UL 規格の 94 V0 を満足することが困難になってくる。

【0073】

本発明に用いられるガラスクロス等の強化繊維は、目的・用途に応じて種々のものであってよく、市販品をそのまま用いることができる。このときの強化繊維は、電氣的な特性に応じてEガラスクロス ( $\epsilon = 7$ 、 $\tan \delta = 0.003$ 、1 GHz)、Dガラスクロス ( $\epsilon = 4$ 、 $\tan \delta = 0.0013$ 、1 GHz)、Hガラスクロス ( $\epsilon = 11$ 、 $\tan \delta = 0.003$ 、1 GHz) 等を使い分けてもよい。また、層間密着力向上のため、カップリング処理などを行ってもよい。その厚さは  $100 \mu\text{m}$  以下、特に  $20 \sim 60 \mu\text{m}$  であることが好ましい。布重量としては、 $120 \text{ g/m}^2$  以下、特に  $20 \sim 70 \text{ g/m}^2$  が好ましい。

## 【0074】

また、ポリビニルベンジルエーテル化合物とガラスクロスとの配合比は、重量比で、ポリビニルベンジルエーテル化合物／ガラスクロスが  $4/1 \sim 1/1$  であることが好ましい。このような配合比とすることによって本発明の効果が向上する。これに対し、この比が小さくなって、エポキシ樹脂量が少なくなると銅箔との密着力が低下し、基板の平滑性に問題が生じる。逆にこの比が大きくなって、エポキシ樹脂量が多くなると使用できるガラスクロスの選択が困難となり、薄肉での強度の確保が困難となる。

## 【0075】

使用する金属箔としては、金、銀、銅、アルミニウムなど導電率の良好な金属のなかから好適なものを用いればよい。これらのなかでも特に銅が好ましい。

## 【0076】

金属箔を作製する方法としては、電解、圧延法等種々の公知の方法を用いることができるが、箔ピール強度をとりたい場合には電解箔を、高周波特性を重視したい場合には、表面凹凸による表皮効果の影響の少ない圧延箔を使用するとよい。

## 【0077】

金属箔の厚みとしては、 $8 \sim 70 \mu\text{m}$  が好ましく、特に  $12 \sim 35 \mu\text{m}$  が好ましい。

## 【0078】

本発明において、積層電子部品の基礎となるプリプレグを得るには、所定の配

合比としたセラミック粉末、磁性粉、必要により難燃剤とポリビニルベンジルエーテル化合物とを含み、溶剤に混練してスラリー化したペーストを塗布して、乾燥（Ｂステージ化）する工程に従う。この場合に用いられる溶剤は揮発性溶剤が好ましく、上記極性中性溶媒が特に好ましく、ペーストの粘度を調整し塗工しやすくする目的で用いられる。混練はボールミル、攪拌等により公知の方法によって行えばよい。ペーストを金属箔上に塗工、またはガラスクロス上に含浸することにより、形成することができる。

## 【 0 0 7 9 】

プリプレグの乾燥（Ｂステージ化）は、含有するセラミック粉末、磁性粉、必要により難燃剤の含有量などにより適宜調整すればよいが、通常、 $100 \sim 120^{\circ}\text{C}$ 、 $0.5 \sim 3$  時間とすればよい。乾燥、Ｂステージ化した後の厚みは  $50 \sim 300 \mu\text{m}$  程度が好ましく、その用途や要求される特性（パターン幅および精度、直流抵抗）等により最適な膜厚に調整すればよい。

## 【 0 0 8 0 】

プリプレグは、図 7 1 または図 7 2 に示すような方法により製造することができる。この場合、図 7 1 の方法は比較的量産に適しており、図 7 2 の方法は、膜厚制御を行い易く、特性の調整が比較的容易に行えるという特徴を有している。図 7 1 において、（a）に示すように、ロール状に巻回されたガラスクロス 1 0 1 a は、このロール 1 0 1 a から繰り出され、ガイドローラ 1 1 1 を介して塗工槽 1 1 0 に搬送される。この塗工槽 1 1 0 には、溶剤中に分散されているセラミック粉末、磁性粉、必要により難燃剤とポリビニルベンジルエーテル化合物がスラリー状調整されており、この塗工槽 1 1 0 をガラスクロスが通過すると、上記スラリー中に浸漬され、ガラスクロスに塗工されるとともに、その中のすきまが埋められることになる。

## 【 0 0 8 1 】

塗工槽 1 1 0 を通過したガラスクロスは、ガイドローラ 1 1 2 a, 1 1 2 b を介して乾燥炉 1 2 0 に導入される。乾燥炉に導入された樹脂含浸ガラスクロスは、所定の温度と時間乾燥され、Ｂステージ化されるとともに、ガイドローラ 1 2 1 により方向転換して巻取ローラ 1 3 0 に巻回される。



## 【0082】

そして、所定の大きさに切断されると、(b)に示すように、ガラスクロス101の両面にセラミック粉末、磁性粉、必要により難燃剤を含有した樹脂が配置されたプリプレグが得られる。

## 【0083】

さらに、(c)に示すように、得られたプリプレグの上下両面上に銅箔などの金属箔103を配置し、これを加熱・加圧プレスすると、(d)に示すような両面金属箔付き基板が得られる。加熱加圧条件は100～200℃の温度、 $9.8 \times 10^5 \sim 7.84 \times 10^6 \text{ Pa}$  (10～80 kgf/cm<sup>2</sup>)の圧力とすればよく、このような条件下で0.5～20時間程度成形することが好ましい。成形は条件をかえて複数段階に分けて行うことができる。なお、金属箔を設けない場合には、金属箔を配置することなく加熱・加圧プレスすればよい。

## 【0084】

次に、図72の製造方法について説明する。図72において、(a)に示すように、セラミック粉末、磁性粉、必要により難燃剤とポリビニルベンジルエーテル化合物を溶剤中に分散したスラリー102aをドクターブレード150等によってクリアランスを一定に保ちながら銅箔などの金属箔上に塗工する。

## 【0085】

そして、所定の大きさに切断されると、(b)に示すように、金属箔103の上面にセラミック粉末、磁性粉、必要により難燃剤を含有した樹脂が配置されたプリプレグが得られる。

## 【0086】

さらに、(c)に示すように、ガラスクロス101の上下両面に得られたプリプレグ102、103をそれぞれ樹脂102側を内面にして配置し、これを加熱・加圧プレスすると、(d)に示すような両面金属箔付き基板が得られる。加熱加圧条件は上記と同様でよい。

## 【0087】

積層電子部品を構成する基板、およびプリプレグは、上記塗工法以外に材料を混練し、固体状とした混練物を成型することによっても得ることができる。この



場合、原料が固体状であるため、厚みをとりにやすく、比較的厚みのある基板、プリプレグを形成する方法として適している。

【0088】

混練は、少なくともポリビニルベンジルエーテル化合物の融点以上である必要がある。ポリビニルベンジルエーテル化合物の融点は、通常、 $50 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 程度である。混練は、ボールミル、攪拌、混練機などの公知の方法で行えばよい。その際、必要により溶媒を用いてもよい。また、必要に応じてペレット化、粉末化してもよい。

【0089】

得られた、ペレット化、粉末化等された混練物を金型を用いて加熱・加圧成型する。成型条件としては、 $100 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、 $0.5 \sim 3$ 時間、 $4.9 \times 10^5 \sim 7.84 \times 10^6 \text{Pa}$  ( $5 \sim 80 \text{kgf/cm}^2$ ) 圧力とすればよい。

【0090】

この場合に得られるプリプレグの厚みとしては、 $0.05 \sim 5 \text{mm}$ 程度である。プリプレグの厚みは、所望する板厚、誘電体粉や磁性粉の含有率に応じて適宜調整すればよい。

【0091】

さらに、上記同様に得られたプリプレグの上下両面上に銅箔などの金属箔を配置し、これを加熱・加圧プレスすると両面金属箔付き基板が得られる。加熱加圧条件は $100 \sim 200^{\circ}\text{C}$ の温度、 $9.8 \times 10^5 \sim 7.84 \times 10^6 \text{Pa}$  ( $10 \sim 80 \text{kgf/cm}^2$ ) の圧力とすればよく、このような条件下で $0.5 \sim 20$ 時間程度成形することが好ましい。成形は条件をかえて複数段階に分けて行うことができる。なお、金属箔を設けない場合には、金属箔を配置することなく加熱・加圧プレスすればよい。

【0092】

このようにして得られる成形材料としての基板（有機複合材料）は、透磁率および誘電率の高周波数特性に優れる。また絶縁材として耐えうる絶縁特性に優れる。さらには、後述のように銅箔付基板とした場合、銅箔との接着強度が大きい。また半田耐熱性等の耐熱性に優れる。

## 【0093】

本発明のプリプレグは銅箔と重ねて加熱加圧して成形することにより銅箔付基板を形成することができる。この場合の銅箔の厚さは12～35 $\mu\text{m}$ 程度である。

## 【0094】

このような銅箔付基板には、両面パターンニング基板や多層基板などがある。

## 【0095】

図73、図74には両面パターンニング基板形成例の工程図を示す。図73、図74に示されるように、所定厚さのプリプレグ1と所定厚さの銅(Cu)箔2とを重ねて加圧加熱して成形する(工程A)。次にスルーホールをドリリングにより形成する(工程B)。形成したスルーホールに銅(Cu)メッキを施し、メッキ膜4を形成する(工程C)。さらに両面の銅箔2にパターンニングを施し、導体パターン21を形成する(工程D)。その後、図73に示されるように、外部端子等の接続のためのメッキを施す(工程E)。この場合のメッキはNiメッキ後にさらにPdメッキを施す方法、Niメッキ後にさらにAuメッキを施す方法(メッキは電解または無電解メッキ)、半田レベラーを用いる方法により行われる。

## 【0096】

図75、図76には多層基板形成例の工程図であり、4層積層する例が示されている。図75、図76に示されるように、所定厚さのプリプレグ1と所定厚さの銅(Cu)箔2とを重ねて加圧加熱して成形する(工程a)。次に両面の銅箔2にパターンニングを施し、導体パターン21を形成する(工程b)。このようにして得られた両面パターンニング基板の両面に、さらに所定厚さのプリプレグ1と銅箔2とを重ねて、同時に加圧加熱して成形する(工程c)。次にスルーホールをドリリングにより形成する(工程d)。形成したスルーホールに銅(Cu)メッキを施し、メッキ膜4を形成する(工程e)。さらに両面の銅箔2にパターンニングを施し、導体パターン21を形成する(工程f)。その後図76に示されるように、外部端子との接続のためのメッキを施す(工程g)。この場合のメッキはNiメッキ後にさらにPdメッキを施す方法、Niメッキ後にさらにAuメ

ッキを施す方法（メッキは電解または無電解メッキ）、半田レベラーを用いる方法により行われる。

【0097】

上記の加熱加圧の成形条件は、 $100 \sim 200^{\circ}\text{C}$ の温度、 $9.8 \times 10^5 \sim 7.84 \times 10^6 \text{ Pa}$  ( $10 \sim 80 \text{ kgf/cm}^2$ )の圧力で、 $0.5 \sim 20$ 時間とすることが好ましい。

【0098】

本発明では、前記例に限らず、種々の基板を形成することができる。例えば、成形材料としての基板や、銅箔付基板とプリプレグとを用い、プリプレグを接着層として多層化することも可能である。

【0099】

また、プリプレグや成形材料としての基板と銅箔とを接着する態様において、前述のセラミック粉末、磁性粉、必要により難燃剤とポリビニルベンジルエーテル化合物とブチルカルビトールアセテート等の高沸点溶剤とを混練して得られた複合誘電体材料や複合磁性材料ペーストをパターンニングした基板の上にスクリーン印刷等にて形成してもよく、これにより特性の向上を図ることができる。

【0100】

このようなプリプレグ、銅箔付き基板、積層基板等と素子構成パターン、構成材料を組み合わせることにより、積層電子部品を得ることができる。

【0101】

本発明の積層電子部品は、上記のようなコンデンサ（キャパシタ）、コイル（インダクタ）、フィルター等の他、これらと、あるいはそれ以外に配線パターン、増幅素子、機能素子を組み合わせ、アンテナや、RFモジュール（RF増幅段）、VCO（電圧制御発振回路）、パワーアンプ（電力増幅段）等の高周波電子回路、光ピックアップなどに用いられる重畳モジュール等の高周波用電子部品を得ることができる。

【0102】

【実施例】

以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

### <実施例 1>

図 1、図 2 は、本発明の第 1 の実施態様であるインダクタを示した図であり、図 1 は透視斜視図、図 2 は断面図を表している。

#### 【0103】

図において、インダクタ 10 は本発明の樹脂を有する構成層（プリプレグないし基板）10a～10e と、この構成層 10b～10e 上に形成されている内部導体（コイルパターン）13 と、この内部導体 13 を電氣的に接続するためのビアホール 14 とを有する。このビアホール 14 はドリル、レーザー加工、エッチング等により形成することができる。また、形成されたコイルの終端部は、それぞれインダクタ 10 の端面に形成された貫通ビア 12 とそれから僅かに上下面方向に形成されたランドパターン 11 と接続されている。貫通ビア 12 は、ダイシング、V カット等により、半分に切断された構造となっている。これは、集合基板で複数の素子を形成し、最終的に個片に切断する際に貫通ビア 12 の中心から切断するためである。

#### 【0104】

このインダクタ 10 の構成層 10a～10e には、高周波用のチップインダクタとしての用途を考えたとき、分布容量をできるだけ減らす必要があることから比誘電率を 2.6～3.5 とすることが好ましく、上記の有機誘電体層を用いることが好ましい。また、共振回路を構成するインダクタにおいては、積極的に分布容量を用いる場合があり、このような用途では比誘電率を 5～40 とすることが好ましく、上記の第 1、第 2 の複合誘電体層を用いることが好ましい。このようにすることで、素子の小型化、容量素子の省略を図ることができる。また、これらのインダクタにおいては、材料の損失をできるだけ抑える必要がある。このため、誘電正接（ $\tan \delta$ ）を 0.0025～0.0075 とすることにより、材料損失の極めて少ない、Q の高いインダクタを得ることができる。さらに、ノイズ除去のための用途を考えた場合、除去したいノイズの周波数でインピーダンスをできるだけ大きくする必要がある。このような場合には透磁率を 3～20 とすることが好ましく、上記複合磁性体層を用いることが好ましい。これにより、高

周波ノイズの除去効果を飛躍的に向上させることができる。また、各構成層は同一でも異なっているとしてもよく、最適な組み合わせを選択すればよい。

【0 1 0 5】

なお、その等価回路を図 1 0 (a) に示す。図 1 0 (a) に示されるように、等価回路ではコイル 3 1 を有する電子部品（インダクタ）となっている。

【0 1 0 6】

#### <実施例 2>

図 3、図 4 は、本発明の第 2 の実施態様であるインダクタを示した図であり、図 3 は透視斜視図、図 4 は断面図を表している。

【0 1 0 7】

この例では、実施例 1 において上下方向に巻回されていたコイルパターンを、横方向に巻回したヘリカル巻とした構成態様を表している。その他の構成要素は実施例 1 と同様であり、同一構成要素には同一符号を付して説明を省略する。

【0 1 0 8】

#### <実施例 3>

図 5、図 6 は、本発明の第 3 の実施態様であるインダクタを示した図であり、図 5 は透視斜視図、図 6 は断面図を表している。

【0 1 0 9】

この例では、実施例 1 において上下方向に巻回されていたコイルパターンを、上下面でのスパイラルを連結した構成態様としたものを表している。その他の構成要素は実施例 1 と同様であり、同一構成要素には同一符号を付して説明を省略する。

【0 1 1 0】

#### <実施例 4>

図 7、図 8 は、本発明の第 4 の実施態様であるインダクタを示した図であり、図 7 は透視斜視図、図 8 は断面図を表している。

【0 1 1 1】

この例では、実施例 1 において上下方向に巻回されていたコイルパターンを、内部に形成されたミアンダー状のパターンとして構成したものを表している。そ

の他の構成要素は実施例 1 と同様であり、同一構成要素には同一符号を付して説明を省略する。

【0 1 1 2】

# <実施例 5>

図 9 は本発明の第 5 の実施態様であるインダクタを示した透視斜視図である。

【0 1 1 3】

この例では、実施例 1 において単独で構成されていたコイルを、4 連とした態様を表している。このような構成とすることにより、省スペース化を図ることができる。その他の構成要素は実施例 1 と同様であり、同一構成要素には同一符号を付して説明を省略する。なお、その等価回路を図 1 0 (b) に示す。図 1 0 (b) に示されるように、等価回路ではコイル 3 1 a ~ 3 1 d が 4 連装された電子部品 (インダクタ) となっている。

【0 1 1 4】

# <実施例 6>

図 1 1、図 1 2 は、本発明の第 6 の実施態様であるキャパシタ (コンデンサ) を示した図であり、図 1 1 は透視斜視図、図 1 2 は断面図を表している。

【0 1 1 5】

図において、キャパシタ 2 0 は本発明の樹脂を有する構成層 (プリプレグないし基板) 2 0 a ~ 2 0 g と、この構成層 2 0 b ~ 2 0 g 上に形成されている内部導体 (内部電極パターン) 2 3 と、この内部導体 2 3 とそれぞれ交互に接続されるキャパシタの端面に形成された貫通ビア 2 2 とそれから僅かに上下面方向に形成されたランドパターン 2 1 ととから構成されている。

【0 1 1 6】

このキャパシタ 2 0 の構成層 2 0 a ~ 2 0 g には、得られる容量の多様性や精度の点を考慮すると比誘電率 2. 6 ~ 4 0、誘電正接 0. 0 0 2 5 ~ 0. 0 0 7 5 であることが好ましく、上記の有機誘電体層ないし第 1 または第 2 の複合誘電体層のなかから好適なものをを用いることが好ましい。これにより、得られる容量の範囲が広がり、低い容量値でも高精度に形成できる。また、材料の損失をできるだけ抑える必要がある。このため、誘電正接 ( $\tan \delta$ ) を 0. 0 0 2 5 ~ 0.

0 0 7 5 とすることにより、材料損失の極めて少ないキャパシタとすることができ、また、各構成層は同一でも異なってもよく、最適な組み合わせを選択すればよい。

【0 1 1 7】

なお、その等価回路を図 1 4 (a) に示す。図 1 4 (a) に示されるように、等価回路ではキャパシタ 3 2 を有する電子部品（コンデンサ）となっている。

【0 1 1 8】

<実施例 7>

図 1 3 は本発明の第 7 の実施態様であるキャパシタを示した透視斜視図である。

【0 1 1 9】

この例では、実施例 6 において単独で構成されていたキャパシタを、複数アレイ状に並べて 4 連とした態様を表している。また、キャパシタをアレイ状に形成する場合、様々な容量を精度よく形成する場合がある。このため、上記誘電率、誘電正接の範囲が好ましいといえる。その他の構成要素は実施例 6 と同様であり、同一構成要素には同一符号を付して説明を省略する。なお、その等価回路を図 1 4 (b) に示す。図 1 4 (b) に示されるように、等価回路ではキャパシタ 3 2 a ~ 3 2 d が 4 連装された電子部品（コンデンサ）となっている。

【0 1 2 0】

<実施例 8>

図 1 5 ~ 図 1 8 は、本発明の第 8 の実施態様を示したバルントランスを示している。ここで図 1 5 は透過斜視図、図 1 6 は断面図、図 1 7 は各構成層の分解平面図、図 1 8 は等価回路図である。

【0 1 2 1】

図 1 5 ~ 1 7 において、バルントランス 4 0 は、構成層 4 0 a ~ 4 0 o が積層された積層体の上下および中間に配置された内部 GND 導体 4 5 と、この内部 GND 導体 4 5 間に形成されている内部導体 4 3 を有する。この内部導体 4 3 は、 $\lambda g / 4$  長のスパイラル状導体 4 3 を、図 1 7 の等価回路に示される結合ライン 5 3 a ~ 5 3 d を構成するようにビアホール 4 4 等で連結している。



## 【0 1 2 2】

このバルントランス 4 0 の構成層 4 0 a ~ 4 0 o は、比誘電率を 2. 6 ~ 4 0 とし、誘電正接 ( $\tan \delta$ ) を 0. 0 0 2 5 ~ 0. 0 0 7 5 とすることが好ましく、上記の有機誘電体層、または第 1 または第 2 の複合誘電体層を用いることが好ましい。また、用途によっては透磁率を 3 ~ 2 0 とすることが好ましく、上記複合磁性体層を用いることが好ましい。なお、各構成層は同一でも異なってもよく、最適な組み合わせを選択すればよい。

## 【0 1 2 3】

## &lt;実施例 9&gt;

図 1 9 ~ 図 2 2 は、本発明の第 9 の実施態様を示した積層フィルターを示している。ここで図 1 9 は斜視図、図 2 0 は分解斜視図、図 2 1 は等価回路図、図 2 2 は伝達特性図である。なお、この積層フィルターは 2 ポールとして構成されている。

## 【0 1 2 4】

図 1 9 ~ 2 1 において、積層フィルター 6 0 は、構成層 6 0 a ~ 6 0 e が積層された積層体のほぼ中央に一对のストリップ線路 6 8 と、一对のコンデンサ導体 6 7 とを有する。コンデンサ導体 6 7 は下部構成層群 6 0 d 上に形成され、ストリップ線路 6 8 はその上の構成層 6 0 c 上に形成されている。構成層 6 0 a ~ 6 0 e の上下端部には GND 導体 6 5 が形成されていて、前記ストリップ線路 6 8 とコンデンサ導体 6 7 とを挟み込むようになっている。ストリップ線路 6 8 と、コンデンサ導体 6 7 と、GND 導体 6 5 とはそれぞれ端面に形成された端部電極 (外部端子) 1 2 とそれから僅かに上下面方向に形成されたランドパターン 1 1 と接続されている。また、その両側面およびそこから僅かに上下面方向に形成された GND パターン 6 6 は GND 導体 6 5 と接続されている。

## 【0 1 2 5】

ストリップ線路 6 8 は、図 2 1 の等価回路図に示される  $\lambda_g / 4$  長またはそれ以下の長さを有するストリップ線路 7 4 a、7 4 b であり、コンデンサ導体 6 7 は入出力結合容量  $C_i$  を構成する。また、それぞれのストリップ線路 7 4 a、7 4 b 間は、結合容量  $C_m$  および結合係数  $M$  により結合されている。このような等



価回路により、図 2 2 に示すような 2 ポール型の伝達特性を有する積層フィルタを得ることができる。

【0 1 2 6】

この積層フィルタ 6 0 の構成層 6 0 a ~ 6 0 e は、比誘電率を 2. 6 ~ 4 0 とすることにより、数 1 0 0 MHz から数 GHz の帯域において、所望の伝達特性が得られるようになる。また、ストリップライン共振器の材料損失はできるだけ抑えることが望ましく、誘電正接 ( $\tan \delta$ ) を 0. 0 0 2 5 ~ 0. 0 0 7 5 とすることが好ましい。従って、上記の有機誘電体層、または第 1 または第 2 の複合誘電体層を用いることが好ましい。なお、各構成層は同一でも異なってもよく、最適な組み合わせを選択すればよい。

【0 1 2 7】

<実施例 1 0>

図 2 3 ~ 図 2 6 は、本発明の第 1 0 の実施態様を示した積層フィルタを示している。ここで図 2 3 は斜視図、図 2 4 は分解斜視図、図 2 5 は等価回路図、図 2 6 は伝達特性図である。なお、この積層フィルタは 4 ポールとして構成されている。

【0 1 2 8】

図 2 3 ~ 2 6 において、積層フィルタ 6 0 は、構成層 6 0 a ~ 6 0 e が積層された積層体のほぼ中央に 4 つのストリップ線路 6 8 と、一対のコンデンサ導体 6 7 とを有する。その他の構成要素は実施例 9 と同様であり、同一構成要素には同一符号を付して説明を省略する。

【0 1 2 9】

<実施例 1 1>

図 2 7 ~ 図 3 2 は、本発明の第 1 1 の実施態様を示したブロックフィルタを示している。ここで図 2 7 は透過斜視図、図 2 8 は正面図、図 2 9 は側面断面図、図 3 0 は平面断面図、図 3 1 は等価回路図、図 3 2 は金型の構造を示した透過側面図である。なお、このブロックフィルタは 2 ポールとして構成されている。

【0 1 3 0】

図 2 7 ~ 図 3 2 において、ブロックフィルタ 8 0 は、構成ブロック 8 0 a に形成された一対の同軸導体 8 1 とコンデンサ同軸導体 8 2 とを有する。この同軸導体 8 1 とコンデンサ同軸導体 8 2 とは、構成ブロック 8 0 a をくりぬくように中空状に形成された導電体で構成されている。また、構成ブロック 8 0 a の周囲には、これを覆うように表面 GND 導体 8 7 が形成されている。そしてコンデンサ同軸導体 8 2 に対応する部分にコンデンサ導体 8 3 が形成されている。また、コンデンサ導体 8 3 と表面 GND 導体 8 7 は、入出力端子、および部品固着用端子としても使用される。なお、同軸導体 8 1 とコンデンサ同軸導体 8 2 とは、構成ブロック 8 0 a をくりぬくように形成された中空状の孔の内部に、導電材料を無電解メッキ、蒸着などで付着させ伝送路を形成する。

## 【 0 1 3 1 】

同軸導体 8 1 は、図 3 1 の等価回路図に示される  $\lambda_g / 4$  長またはそれ以下の長さを有する同軸線路 9 4 a、9 4 b であり、それらを囲むように GND 導体 8 7 が形成されている。また、コンデンサ同軸導体 8 2 とコンデンサ導体 8 3 は入出力結合容量  $C_i$  を構成する。また、それぞれの同軸導体 8 1 間は、結合容量  $C_m$  および結合係数  $M$  により結合されている。このような構成により、図 3 1 に示すような等価回路となり、2 ポール型の伝達特性を有するブロックフィルタを得ることができる。

## 【 0 1 3 2 】

図 3 2 はブロックフィルタ 8 0 の構成ブロック 8 0 a を形成するための金型の一例を示した概略断面図である。図において、金型は鉄などの金属ベース 1 0 3 に、樹脂注入口 1 0 4 および注入孔 1 0 6 が形成され、これと連結して部品形成部 1 0 5 a、1 0 5 b が形成されている。構成ブロック 8 0 a を形成するための複合樹脂材料は、液体の状態で樹脂注入口 1 0 4 から注入され、注入孔 1 0 6 を通って部品形成部 1 0 5 a、1 0 5 b に達する。そして、この金型の内部に複合樹脂が満たされた状態で、冷却または加熱処理を行い複合樹脂を固化して金型から取り出し、注入口などで硬化した不要な部分を切断する。こうして、図 2 7 ~ 図 3 0 に示される構成ブロック 8 0 a が形成される。

## 【 0 1 3 3 】

このようにして形成された構成ブロック 8 0 a に、メッキ、エッチング、印刷、スパッタ、蒸着等の処理を行い、銅、金、パラジウム、白金、アルミニウム等により形成された表面 GND 導体 8 7、同軸導体 8 1 とコンデンサ同軸導体 8 2 等を形成する。

#### 【0 1 3 4】

このブロックフィルタ 8 0 の構成ブロック 8 0 a は、比誘電率を 2. 6 ~ 4. 0 とすることにより、数 1 0 0 MHz から数 GHz の帯域において、所望の伝達特性が得られるようになる。また、同軸共振器の材料損失はできるだけ抑えることが望ましく、誘電正接 ( $\tan \delta$ ) を 0. 0 0 2 5 ~ 0. 0 0 7 5 とすることが好ましい。従って、上記の有機誘電体層、または第 1 または第 2 の複合誘電体層を用いることが好ましい。

#### 【0 1 3 5】

#### <実施例 1 2>

図 3 3 ~ 図 3 7 は、本発明の第 1 2 の実施態様を示したカプラを示している。ここで図 3 3 は透過斜視図、図 3 4 は断面図、図 3 5 は各構成層の分解平面図、図 3 6 は内部結線図、図 3 7 は等価回路図である。

#### 【0 1 3 6】

図 3 3 ~ 3 7 において、カプラ 1 1 0 は、構成層 1 1 0 a ~ 1 1 0 c が積層された積層体の上下に形成、配置された内部 GND 導体 1 1 5 と、この内部 GND 導体 1 1 5 間に形成されている内部導体 1 1 3 を有する。この内部導体 1 1 3 は、2 つのコイルによりトランスが構成されるようにスパイラル状にビアホール 1 1 4 等で連結している。また、形成されたコイルの終端と、内部 GND 導体 1 1 5 とは、図 3 6 に示すように、それぞれ端面に形成された貫通ビア 1 1 2 とそれから僅かに上下面方向に形成されたランドパターン 1 1 1 と接続されている。このように構成することにより、図 3 7 の等価回路図で示すように、2 つのコイル 1 2 5 a, 1 2 5 b が結合したカプラ 1 1 0 が得られる。

#### 【0 1 3 7】

このカプラ 1 1 0 の構成層 1 1 0 a ~ 1 1 0 c は、広帯域化を実現しようとした場合、比誘電率はできるだけ小さい方が好ましい。また、小型化を考えると比

誘電率はできるだけ高い方がよい。従って、用途や、要求される性能、仕様等によりそれに適した誘電率の材料を用いればよい。通常、比誘電率を 2.6 ~ 4.0 とすることにより、数 100 MHz から数 GHz の帯域において、所望の伝達特性が得られるようになる。また、内部インダクタの Q 値を上げるために、誘電正接 ( $\tan \delta$ ) を 0.0025 ~ 0.0075 とすることが好ましい。これにより、材料損失が極めて少なく、Q 値の高いインダクタを形成でき、高性能のカプラーを得ることができる。従って、上記の有機誘電体層、または第 1 または第 2 の複合誘電体層を用いることが好ましい。なお、各構成層は同一でも異なってもよく、最適な組み合わせを選択すればよい。

【0138】

#### <実施例 13>

図 38 ~ 図 40 は、本発明の第 13 の実施態様であるアンテナを示した図であり、図 38 は透視斜視図、図 39 (a) は平面図、(b) は側面断面図、(c) は正面断面図、図 40 は各構成層の分解斜視図を表している。

【0139】

図において、アンテナ 130 は本発明の樹脂を有する構成層 (プリプレグないし基板) 130a ~ 130c と、この構成層 130b と 130c 上にそれぞれ形成されている内部導体 (アンテナパターン) 133 を有する。また、この内部導体 133 の終端部は、アンテナの端面に形成された貫通ビア 132 およびそれから僅かに上下面方向に形成されたランドパターン 131 と接続されている。この例では内部導体 133 は、使用周波数に対し、約  $\lambda_g / 4$  長となるようなリアクタンス素子として構成され、ミアンダ状に形成されている。

【0140】

このアンテナ 130 の構成層 130a ~ 130c には、広帯域化を実現しようとした場合、比誘電率はできるだけ小さい方が好ましい。また、小型化を考えると比誘電率はできるだけ高い方がよい。従って、用途や、要求される性能、仕様等によりそれに適した誘電率の材料を用いればよい。通常、比誘電率 2.6 ~ 4.0、誘電正接 0.0025 ~ 0.0075 であることが好ましく、上記の有機誘電体層ないし第 1 または第 2 の複合誘電体層のなかから好適なものを用いること

が好ましい。これにより、周波数の範囲が広がり、高精度に形成できる。また、材料の損失をできるだけ抑える必要がある。このため、誘電正接 ( $\tan \delta$ ) を 0.0025 ~ 0.0075 とすることにより、材料損失の極めて少ないアンテナとすることができる。また、用途によっては透磁率を 3 ~ 20 とすることが好ましく、上記複合磁性体層を用いることが好ましい。また、各構成層は同一でも異なっているとしてもよく、最適な組み合わせを選択すればよい。

#### 【0141】

##### <実施例 14>

図 4 1、図 4 2 は、本発明の第 14 の実施態様を示したアンテナを示している。ここで図 4 1 は透過斜視図、図 4 2 は分解斜視図である。なお、この例のアンテナはヘリカル状の内部電極を有するアンテナとして構成されている。

#### 【0142】

図 4 1、4 2 において、アンテナ 140 は、本発明の樹脂を有する構成層（プリプレグないし基板）140a ~ 140c と、この構成層 140b と 140c 上にそれぞれ形成されている内部導体（アンテナパターン）143a を有する。そして、上下の内部導体 143a はビアホール 144 にて接続され、ヘリカル状のインダクタンス素子を形成するようになっている。その他の構成要素は実施例 13 と同様であり、同一構成要素には同一符号を付して説明を省略する。

#### 【0143】

##### <実施例 15>

図 4 3、図 4 4 は、本発明の第 15 の実施態様であるパッチアンテナを示した図であり、図 4 3 は透視斜視図、図 4 4 は断面図を表している。

#### 【0144】

図において、パッチアンテナ 150 は本発明の複合樹脂を有する構成層（プリプレグないし基板）150a と、この構成層 150a 上に形成されているパッチ導体 159（アンテナパターン）と、このパッチ導体 159 に対向するように構成層 150a の底面に形成された GND 導体 155 とを有する。また、パッチ導体 159 には給電用のスルー導体 154 が給電部 153 で接続され、このスルー導体 154 は GND 導体 155 とは接続されないように GND 導体 155 との間

にギャップ 1 5 6 が設けられている。このため、GND 導体 1 5 5 の下部からスルー導体 1 5 4 を通って給電が行われるようになっている。

#### 【0 1 4 5】

このパッチアンテナ 1 5 0 の構成層 1 5 0 a には、広帯域化を実現しようとした場合、比誘電率はできるだけ小さい方が好ましい。また、小型化を考えると比誘電率はできるだけ高い方がよい。従って、用途や、要求される性能、仕様等によりそれに適した誘電率の材料を用いればよい。通常、比誘電率 2. 6 ~ 4 0、誘電正接 0. 0 0 2 5 ~ 0. 0 0 7 5 であることが好ましく、上記の有機誘電体層ないし第 1 または第 2 の複合誘電体層のなかから好適なものを用いることが好ましい。これにより、周波数の範囲が広がり、高精度に形成できる。また、材料の損失をできるだけ抑える必要がある。このため、誘電正接 ( $\tan \delta$ ) を 0. 0 0 2 5 ~ 0. 0 0 7 5 とすることにより、材料損失の極めて少ない放射効率の高いアンテナとすることができる。

#### 【0 1 4 6】

また、数 1 0 0 MHz 以下の周波数帯域においては、磁性体も誘電体と同様の波長短縮効果が得られ、さらに、放射素子のインダクタンス値を上げることができる。また、Q の周波数ピークを合わせることで、比較的低い周波数においても高い Q が得られる。このため、用途によっては透磁率を 3 ~ 2 0 とすることが好ましく、上記複合磁性体層を用いることが好ましい。これにより、数 1 0 0 MHz 以下の周波数帯域において高特性化、小型化を実現できる。また、各構成層は同一でも異なってもよく、最適な組み合わせを選択すればよい。

#### 【0 1 4 7】

#### <実施例 1 6>

図 4 5、図 4 6 は、本発明の第 1 6 の実施態様であるパッチアンテナを示した図であり、図 4 5 は透視斜視図、図 4 6 は断面図を表している。

#### 【0 1 4 8】

図において、パッチアンテナ 1 6 0 は本発明の複合樹脂を有する構成層（プリプレグないし基板）1 6 0 a と、この構成層 1 6 0 a 上に形成されているパッチ導体 1 6 9（アンテナパターン）と、このパッチ導体 1 6 9 に対向するように構



成層 1 6 0 a の底面に形成された GND 導体 1 6 5 とを有する。また、パッチ導体 1 6 9 の近傍にこれと接触しないように給電用の給電導体 1 6 1 が配置され、給電端子 1 6 2 を介してこれから給電が行われるようになっている。給電端子 1 6 2 は、メッキ、ターミネート、印刷、スパッタ、蒸着等の処理を行い、銅、金、パラジウム、白金、アルミニウム等により形成することができる。その他の構成要素は実施例 1 5 と同様であり、同一構成要素には同一符号を付して説明を省略する。

【0 1 4 9】

#### <実施例 1 7>

図 4 7、図 4 8 は、本発明の第 1 7 の実施態様である多層型のパッチアンテナを示した図であり、図 4 7 は透視斜視図、図 4 8 は断面図を表している。

【0 1 5 0】

図において、パッチアンテナ 1 7 0 は本発明の複合樹脂を有する構成層（プリプレグないし基板）1 5 0 a、1 5 0 b と、この構成層 1 5 0 a、1 5 0 b 上に形成されているパッチ導体 1 5 9 a、1 5 9 e と、このパッチ導体 1 5 9 a、1 5 9 e に対向するように構成層 1 5 0 b の底面に形成された GND 導体 1 5 5 とを有する。また、パッチ導体 1 5 9 a には給電用のスルー導体 1 5 4 が給電部 1 5 3 a で接続され、このスルー導体 1 5 4 は GND 導体 1 5 5 およびパッチ導体 1 5 9 e とは接続されないように GND 導体 1 5 5 およびパッチ導体 1 5 9 e との間にギャップ 1 5 6 が設けられている。このため、GND 導体 1 5 5 の下部からスルー導体 1 5 4 を通ってパッチ導体 1 5 9 a に給電が行われるようになっている。このときパッチ導体 1 5 9 e にはパッチ導体 1 5 9 a との容量結合およびスルー導体 1 5 4 とのギャップによって形成される容量により給電される。その他の構成要素は実施例 1 5 と同様であり、同一構成要素には同一符号を付して説明を省略する。

【0 1 5 1】

#### <実施例 1 8>

図 4 9、図 5 0 は本発明の第 1 8 の実施態様である多連型のパッチアンテナを示した図であり、図 4 9 は透視斜視図、図 5 0 は断面図を表している。

## 【0 1 5 2】

この例では、実施例 1 7 において単独で構成されていたパッチアンテナを、複  
数アレイ状に並べて 4 連とした態様を表している。図において、本発明の複合樹  
脂を有する構成層 1 5 0 a、1 5 0 b と、この構成層 1 5 0 a 上に形成されてい  
るパッチ導体 1 5 9 a、1 5 9 b、1 5 9 c、1 5 9 d と、構成層 1 5 0 b 上に  
形成されているパッチ導体 1 5 9 e、1 5 9 f、1 5 9 g、1 5 9 h と、このパ  
ッチ導体 1 5 9 a、1 5 9 e に対向するように構成層 1 5 0 b の底面に形成され  
た GND 導体 1 5 5 とを有する。その他の構成要素は実施例 1 8 と同様であり、  
同一構成要素には同一符号を付して説明を省略する。

## 【0 1 5 3】

このようにアレイ状に形成することにより、セットの小型化と部品点数の削減  
が可能となる。

## 【0 1 5 4】

## ＜実施例 1 9＞

図 5 1 ～図 5 3 は、本発明の第 1 9 の実施態様を示した VCO（電圧制御発振  
器）を示している。ここで図 5 1 は透過斜視図、図 5 2 は断面図、図 5 3 は等価  
回路図である。

## 【0 1 5 5】

図 5 1 ～5 3 において、VCO は、構成層 2 1 0 a ～2 1 0 g が積層された積  
層体の上に形成、配置されたコンデンサ、インダクタ、半導体、レジスタ等の電  
子部品 2 6 1 と、この構成層 2 1 0 a ～2 1 0 g 中およびその上下面に形成され  
ている導体パターン 2 6 2、2 6 3、2 6 4 を有する。この VCO は図 5 3 に示  
すような等価回路により構成されているため、ストリップライン 2 6 3、コンデ  
ンサ、信号線、半導体、電源ラインなどを有する。このため、それぞれの機能に  
適した材料で構成層を形成するのが効果的である。

## 【0 1 5 6】

この例では、共振器を構成する構成層 2 1 0 f、2 1 0 g には誘電正接が 0。  
0 0 2 5 ～0. 0 0 7 5 の有機誘電体層、または第 1 または第 2 の複合誘電体層  
を用いることが好ましい。コンデンサ構成層 2 1 0 c ～2 1 0 e には、誘電正接



が 0. 0 0 2 5 ~ 0. 0 0 7 5、比誘電率が 5 ~ 4 0 となるような第 1 または第 2 の複合誘電体層を用いることが好ましい。配線、およびインダクタ構成層 2 1 0 a, 2 1 0 b には、誘電正接が 0. 0 0 2 5 ~ 0. 0 0 7 5、比誘電率が 2. 6 ~ 3. 5 の有機誘電体層を用いることが好ましい。

## 【0 1 5 7】

そして、上記構成層 2 1 0 a ~ 2 1 0 g の表面には、内部導体であるストリップライン 2 6 3、GND 導体 2 6 2、コンデンサ導体 2 6 4、配線インダクタ導体 2 6 5、および端子導体 2 6 6 を構成する。また、それぞれの内部導体はビアホール 2 1 4 により上下に接続され、表面にはマウントされた電子部品 2 6 1 が搭載されて図 5 3 の等価回路に示すような VCO が形成される。

## 【0 1 5 8】

このように構成することにより、それぞれの機能に適した誘電率、Q、誘電正接とすることができ、高性能化、小型、薄型化が可能となる。

## 【0 1 5 9】

## &lt;実施例 2 0&gt;

図 5 4 ~ 図 5 6 は、本発明の第 2 0 の実施態様を示したパワーアンプ（電力増幅部）を示している。ここで図 5 4 は各構成層の分解平面図、図 5 5 は断面図、図 5 6 は等価回路図である。

## 【0 1 6 0】

図 5 4 ~ 5 6 において、パワーアンプは、構成層 3 0 0 a ~ 3 0 0 e が積層された積層体の上に形成、配置されたコンデンサ、インダクタ、半導体、レジスタ等の電子部品 3 6 1 と、この構成層 3 0 0 a ~ 3 0 0 e 中およびその上下面に形成されている導体パターン 3 1 3, 3 1 5 を有する。このパワーアンプは図 5 6 に示すような等価回路により構成されているため、ストリップライン L 1 1 ~ L 1 7、コンデンサ C 1 1 ~ C 2 0、信号線、半導体への電源ラインなどを有する。このため、それぞれの機能に適した材料で構成層を形成するのが効果的である。

## 【0 1 6 1】

この例では、ストリップラインを構成する構成層 3 0 0 d, 3 0 0 e には誘電

正接が 0. 0 0 2 5 ~ 0. 0 0 7 5、比誘電率が 2. 6 ~ 4 0 の有機誘電体層、または第 1 または第 2 の複合誘電体層を用いることが好ましい。コンデンサ構成層 3 0 0 a ~ 3 0 0 c には、誘電正接が 0. 0 0 2 5 ~ 0. 0 0 7 5、比誘電率が 5 ~ 4 0 となるような第 1 または第 2 の複合誘電体層を用いることが好ましい。

## 【0 1 6 2】

そして、これらの構成層 3 0 0 a ~ 3 0 0 e の表面には、内部導体 3 1 3、GND 導体 3 1 5 等が形成されている。また、それぞれの内部導体はビアホール 3 1 4 により上下に接続され、表面にはマウントされた電子部品 3 6 1 が搭載されて図 5 6 の等価回路に示すようなパワーアンプが形成される。

## 【0 1 6 3】

このように構成することにより、それぞれの機能に適した誘電率、Q、誘電正接とすることができ、高性能化、小型、薄型化が可能となる。

## 【0 1 6 4】

## &lt;実施例 2 1&gt;

図 5 7 ~ 図 5 9 は、本発明の第 2 1 の実施態様を示した光ピックアップなどに使用される重畳モジュールを示している。ここで図 5 7 は各構成層の分解平面図、図 5 8 は断面図、図 5 9 は等価回路図である。

## 【0 1 6 5】

図 5 7 ~ 5 9 において、重畳モジュールは、構成層 4 0 0 a ~ 4 0 0 k が積層された積層体の上に形成、配置されたコンデンサ、インダクタ、半導体、レジスタ等の電子部品 4 6 1 と、この構成層 4 0 0 a ~ 4 0 0 k 中およびその上下面に形成されている導体パターン 4 1 3, 4 1 5 を有する。この重畳モジュールは図 5 9 に示すような等価回路により構成されているため、インダクタ L 2 1 1、L 2 3、コンデンサ C 2 1 ~ C 2 7、信号線、半導体への電源ラインなどを有する。このため、それぞれの機能に適した材料で構成層を形成するのが効果的である。

## 【0 1 6 6】

この例では、コンデンサ構成層 4 0 0 d ~ 4 0 0 h には、誘電正接が 0. 0 0

2 5 ~ 0 . 0 0 7 5、比誘電率が 1 0 ~ 4 0 となるような第 2 の複合誘電体層を用いることが好ましい。インダクタを構成する構成層 4 0 0 a ~ 4 0 0 c, 4 0 0 j ~ 4 0 0 k には誘電正接が 0 . 0 0 2 5 ~ 0 . 0 0 7 5、比誘電率が 2 . 6 ~ 3 . 5 の有機誘電体層を用いることが好ましい。

【 0 1 6 7 】

そして、これらの構成層 4 0 0 a ~ 4 0 0 k の表面には、内部導体 4 1 3、GND 導体 4 1 5 等が形成されている。また、それぞれの内部導体はビアホール 4 1 4 により上下に接続され、表面にはマウントされた電子部品 4 6 1 が搭載されて図 5 9 の等価回路に示すような重畳モジュールが形成される。

【 0 1 6 8 】

このように構成することにより、それぞれの機能に適した誘電率、Q、誘電正接とすることができ、高性能化、小型、薄型化が可能となる。

【 0 1 6 9 】

< 実施例 2 2 >

図 6 0 ~ 図 6 3 は、本発明の第 2 2 の実施態様を示した RF モジュールを示している。ここで図 6 0 は斜視図、図 6 1 は外装部材を外した状態での斜視図、図 6 2 は各構成層の分解斜視図、図 6 3 は断面図である。

【 0 1 7 0 】

図 6 0 ~ 6 3 において、RF モジュールは、構成層 5 0 0 a ~ 5 0 0 i が積層された積層体の上に形成、配置されたコンデンサ、インダクタ、半導体、レジスタ等の電子部品 5 6 1 と、この構成層 5 0 0 a ~ 5 0 0 i 中およびその上下面に形成されている導体パターン 5 1 3, 5 1 5, 5 7 2 と、アンテナパターン 5 7 3 を有する。この RF モジュールは、上記のようにインダクタ、コンデンサ、信号線、半導体への電源ラインなどを有する。このため、それぞれの機能に適した材料で構成層を形成するのが効果的である。

【 0 1 7 1 】

この例では、アンテナ構成、ストリップライン構成および配線層 5 0 0 a ~ 5 0 0 d, 5 0 0 g には、0 . 0 0 2 5 ~ 0 . 0 0 7 5、比誘電率が 2 . 6 ~ 3 . 5 の有機誘電体層を用いることが好ましい。コンデンサ構成層 5 0 0 e ~ 5 0 0

f には、誘電正接が 0.0025 ~ 0.0075、比誘電率が 10 ~ 40 となるような第 2 の複合誘電体層を用いることが好ましい。電源ライン層 500h ~ 500i には、透磁率が 3 ~ 20 の上記複合磁性体層を用いることが好ましい。

## 【0172】

そして、これらの構成層 500a ~ 500i の表面には、内部導体 513、GND 導体 515、アンテナ導体 573 等が形成されている。また、それぞれの内部導体はビアホール 514 により上下に接続され、表面にはマウントされた電子部品 561 が搭載されて RF モジュールが形成される。

## 【0173】

このように構成することにより、それぞれの機能に適した誘電率、Q、誘電正接とすることができ、高性能化、小型、薄型化が可能となる。

## 【0174】

## &lt;実施例 23&gt;

図 64、図 65 は、本発明の第 23 の実施態様を示した共振器を示している。ここで図 64 は透過斜視図、図 65 は断面図である。

## 【0175】

図 64、65 において、共振器は、ベース材 610 に貫通孔状の同軸型導電体 641 が形成されている。その形成方法は、実施例 11 のブロックフィルタと同様である。すなわち、金型成形されたベース材 610 に、メッキ、エッチング、印刷、スパッタ、蒸着等の処理を行い、銅、金、パラジウム、白金、アルミニウム等により形成された表面 GND 導体 647、およびこの表面 GND 導体 647 と端部電極 682 で接続された同軸導体 641 と、同軸導体 641 と接続されている共振器用 HOT 端子 681 等を形成する。そして、同軸導体 641 は、ある特性インピーダンスを有する同軸型線路であり、これらを囲むように表面 GND 導体 647 が形成されている。

## 【0176】

この共振器のベース材 610 は、比誘電率を 2.6 ~ 40 とすることにより、数 100 MHz から数 GHz の帯域において、所望の共振特性が得られるようになる。また、共振器の材料損失はできるだけ抑えることが望ましく、誘電正接 (tan

δ) を 0. 0 0 2 5 ~ 0. 0 0 7 5 とすることが好ましい。従って、上記の有機誘電体層、または第 1 または第 2 の複合誘電体層を用いることが好ましい。

【0 1 7 7】

#### <実施例 2 4>

図 6 6、図 6 7 は、本発明の第 2 4 の実施態様を示したストリップ共振器を示している。ここで図 6 6 は透過斜視図、図 6 7 は断面図である。

【0 1 7 8】

図 6 6、6 7 において、ストリップ共振器は、長方形のストリップ導体 7 8 4 と、これを構成層 7 1 0 を介して上下面より挟み込むようにして配置された矩形状の GND 導体 7 8 3 とを有する。また、ストリップ導体 7 8 4 両端には共振器用共振器用 HOT 端子 7 8 1、および GND 端子 7 8 2 が形成され接続されている。その他の形成方法は、実施例 1 のインダクタと同様である。

【0 1 7 9】

この共振器の構成層 7 1 0 の材料は、比誘電率を 2. 6 ~ 4 0 とすることにより、数 1 0 0 MHz から数 GHz の帯域において、所望の共振特性が得られるようになる。また、共振器の材料損失はできるだけ抑えることが望ましく、誘電正接 (tan δ) を 0. 0 0 2 5 ~ 0. 0 0 7 5 とすることが好ましい。従って、上記の有機誘電体層、または第 1 または第 2 の複合誘電体層を用いることが好ましい。

【0 1 8 0】

#### <実施例 2 5>

図 6 8 は、本発明の第 2 5 の実施態様を示した共振器を示す透過斜視図である。

【0 1 8 1】

図 6 8 において、共振器は実施例 2 3 同様に、ベース材 8 1 0 に 2 つの貫通孔状の同軸型導電体 8 4 1、8 4 2 が形成されている。そして、表面 GND 導体 8 4 7、およびこの表面 GND 導体 8 4 7 と端部電極 8 8 2 で接続された同軸導体 8 4 2 と、同軸導体 8 4 2 と接続用電極 8 8 5 を介して接続されている同軸導体 8 4 1 と、この同軸導体 8 4 1 と接続されている共振器用 HOT 端子 8 8 1 等を形成する。そして、同軸導体 8 4 1、8 4 2 は、ある特性インピーダンスを有す

る同軸型線路であり、これらを囲むように表面GND導体 8 4 7 が形成されている。

#### 【0 1 8 2】

この共振器のベース材 8 1 0 は、比誘電率を 2. 6 ~ 4 0 とすることにより、数 1 0 0 MHz から数 GHz の帯域において、所望の共振特性が得られるようになる。また、共振器の材料損失はできるだけ抑えることが望ましく、誘電正接 ( $\tan \delta$ ) を 0. 0 0 2 5 ~ 0. 0 0 7 5 とすることが好ましい。従って、上記の有機誘電体層、または第 1 または第 2 の複合誘電体層を用いることが好ましい。

#### 【0 1 8 3】

#### <実施例 2 6>

図 6 9 は、本発明の第 2 6 の実施態様を示したストリップ共振器を示す透過斜視図である。

#### 【0 1 8 4】

図 6 9 において、ストリップ共振器は実施例 2 4 と同様に、コ字状のストリップ導体 8 8 4 と、これを構成層 8 1 0 を介して上下面より挟み込むようにして配置された矩形状のGND導体 8 8 3 とを有する。また、ストリップ導体 8 8 4 の両端には共振器用共振器用HOT端子 8 8 1、およびGND端子 8 8 2 が形成され接続されている。その他の形成方法は、実施例 1 のインダクタと同様である。

#### 【0 1 8 5】

この共振器の構成層 8 1 0 の材料は、比誘電率を 2. 6 ~ 4 0 とすることにより、数 1 0 0 MHz から数 GHz の帯域において、所望の共振特性が得られるようになる。また、共振器の材料損失はできるだけ抑えることが望ましく、誘電正接 ( $\tan \delta$ ) を 0. 0 0 2 5 ~ 0. 0 0 7 5 とすることが好ましい。従って、上記の有機誘電体層、または第 1 または第 2 の複合誘電体層を用いることが好ましい。

#### 【0 1 8 6】

図 7 0 は、上記実施例 2 3 ~ 2 6 の共振器の等価回路図を示している。図において、共振器用HOT端子 9 8 1 は同軸路、またはストリップラインから構成される共振器 9 8 4、9 4 1 の一端に接続され、その他端にはGND端子 9 8 2 が接続されている。

【0 1 8 7】

以上の各実施例において、必要によりハロゲン化リン酸エステル、ブロム化エポキシ樹脂等のハロゲン化物、また、リン酸エステルアミド系等の有機化合物や、三酸化アンチモン、水素化アルミニウム等の無機材料等の難燃剤を各構成層中に添加してもよい。

【0 1 8 8】

【発明の効果】

以上のように本発明によれば、少なくとも高周波特性に優れた樹脂基板と、高周波特性に優れた磁性基板と、高周波特性に優れた誘電体基板とのいずれかを用いることで、高周波特性に優れ、ひいては総合的な電気特性に優れた高周波用積層電子部品を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の積層電子部品の構成例であるインダクタを示す図である。

【図 2】

本発明の積層電子部品の構成例であるインダクタを示す図である。

【図 3】

本発明の積層電子部品の構成例であるインダクタを示す図である。

【図 4】

本発明の積層電子部品の構成例であるインダクタを示す図である。

【図 5】

本発明の積層電子部品の構成例であるインダクタを示す図である。

【図 6】

本発明の積層電子部品の構成例であるインダクタを示す図である。

【図 7】

本発明の積層電子部品の構成例であるインダクタを示す図である。

【図 8】

本発明の積層電子部品の構成例であるインダクタを示す図である。

【図 9】



本発明の積層電子部品の構成例であるインダクタを示す図である。

【図 1 0】

本発明の積層電子部品の構成例であるインダクタを示す等価回路図である。

【図 1 1】

本発明の積層電子部品の構成例であるキャパシタを示す図である。

【図 1 2】

本発明の積層電子部品の構成例であるキャパシタを示す図である。

【図 1 3】

本発明の積層電子部品の構成例であるキャパシタを示す図である。

【図 1 4】

本発明の積層電子部品の構成例であるキャパシタを示す等価回路図である。

【図 1 5】

本発明の積層電子部品の構成例であるバルントランスを示す図である。

【図 1 6】

本発明の積層電子部品の構成例であるバルントランスを示す図である。

【図 1 7】

本発明の積層電子部品の構成例であるバルントランスを示す図である。

【図 1 8】

本発明の積層電子部品の構成例であるバルントランスを示す等価回路図である。

【図 1 9】

本発明の積層電子部品の構成例である積層フィルタを示す図である。

【図 2 0】

本発明の積層電子部品の構成例である積層フィルタを示す図である。

【図 2 1】

本発明の積層電子部品の構成例である積層フィルタを示す等価回路図である。

【図 2 2】

本発明の積層電子部品の構成例である積層フィルタの伝達特性を示す図である。



【図 2 3】

本発明の積層電子部品の構成例である積層フィルタを示す図である。

【図 2 4】

本発明の積層電子部品の構成例である積層フィルタを示す図である。

【図 2 5】

本発明の積層電子部品の構成例である積層フィルタを示す等価回路図である。

【図 2 6】

本発明の積層電子部品の構成例である積層フィルタの伝達特性を示す図である。

【図 2 7】

本発明の積層電子部品の構成例であるブロックフィルタを示す図である。

【図 2 8】

本発明の積層電子部品の構成例であるブロックフィルタを示す図である。

【図 2 9】

本発明の積層電子部品の構成例であるブロックフィルタを示す図である。

【図 3 0】

本発明の積層電子部品の構成例であるブロックフィルタを示す図である。

【図 3 1】

本発明の積層電子部品の構成例であるブロックフィルタの等価回路を示す図である。

【図 3 2】

本発明の積層電子部品の構成例であるブロックフィルタの金型を示す図である。

【図 3 3】

本発明の積層電子部品の構成例であるカプラを示す図である。

【図 3 4】

本発明の積層電子部品の構成例であるカプラを示す図である。

【図 3 5】

本発明の積層電子部品の構成例であるカプラを示す図である。

【図 3 6】

本発明の積層電子部品の構成例であるカプラの内部結線を示す図である。

【図 3 7】

本発明の積層電子部品の構成例であるカプラの等価回路を示す図である。

【図 3 8】

本発明の積層電子部品の構成例であるアンテナを示す図である。

【図 3 9】

本発明の積層電子部品の構成例であるアンテナを示す図である。

【図 4 0】

本発明の積層電子部品の構成例であるアンテナを示す図である。

【図 4 1】

本発明の積層電子部品の構成例であるアンテナを示す図である。

【図 4 2】

本発明の積層電子部品の構成例であるアンテナを示す図である。

【図 4 3】

本発明の積層電子部品の構成例であるパッチアンテナを示す図である。

【図 4 4】

本発明の積層電子部品の構成例であるパッチアンテナを示す図である。

【図 4 5】

本発明の積層電子部品の構成例であるパッチアンテナを示す図である。

【図 4 6】

本発明の積層電子部品の構成例であるパッチアンテナを示す図である。

【図 4 7】

本発明の積層電子部品の構成例であるパッチアンテナを示す図である。

【図 4 8】

本発明の積層電子部品の構成例であるパッチアンテナを示す図である。

【図 4 9】

本発明の積層電子部品の構成例であるパッチアンテナを示す図である。

【図 5 0】

本発明の積層電子部品の構成例であるパッチアンテナを示す図である。

【図 5 1】

本発明の積層電子部品の構成例である V C O を示す図である。

【図 5 2】

本発明の積層電子部品の構成例である V C O を示す図である。

【図 5 3】

本発明の積層電子部品の構成例である V C O を示す等価回路図である。

【図 5 4】

本発明の積層電子部品の構成例であるパワーアンプを示す図である。

【図 5 5】

本発明の積層電子部品の構成例であるパワーアンプを示す図である。

【図 5 6】

本発明の積層電子部品の構成例であるパワーアンプを示す等価回路図である。

【図 5 7】

本発明の積層電子部品の構成例である重畳モジュールを示す図である。

【図 5 8】

本発明の積層電子部品の構成例である重畳モジュールを示す図である。

【図 5 9】

本発明の積層電子部品の構成例である重畳モジュールを示す等価回路図である。

【図 6 0】

本発明の積層電子部品の構成例である R F モジュールを示す図である。

【図 6 1】

本発明の積層電子部品の構成例である R F モジュールを示す図である。

【図 6 2】

本発明の積層電子部品の構成例である R F モジュールを示す図である。

【図 6 3】

本発明の積層電子部品の構成例である R F モジュールを示す図である。

【図 6 4】

本発明の積層電子部品の構成例である共振器を示す図である。

【図 6 5】

本発明の積層電子部品の構成例である共振器を示す図である。

【図 6 6】

本発明の積層電子部品の構成例である共振器を示す図である。

【図 6 7】

本発明の積層電子部品の構成例である共振器を示す図である。

【図 6 8】

本発明の積層電子部品の構成例である共振器を示す図である。

【図 6 9】

本発明の積層電子部品の構成例である共振器を示す図である。

【図 7 0】

本発明の積層電子部品の構成例である共振器の等価回路を示す図である。

【図 7 1】

本発明に用いる銅箔付基板の形成例を示す工程図である。

【図 7 2】

本発明に用いる銅箔付基板の形成例を示す他の工程図である。

【図 7 3】

銅箔付基板の形成例を示す工程図である。

【図 7 4】

銅箔付基板の形成例を示す他の工程図である。

【図 7 5】

多層基板の形成例を示す工程図である。

【図 7 6】

多層基板の形成例を示す工程図である。

【符号の説明】

1 0      インダクタ

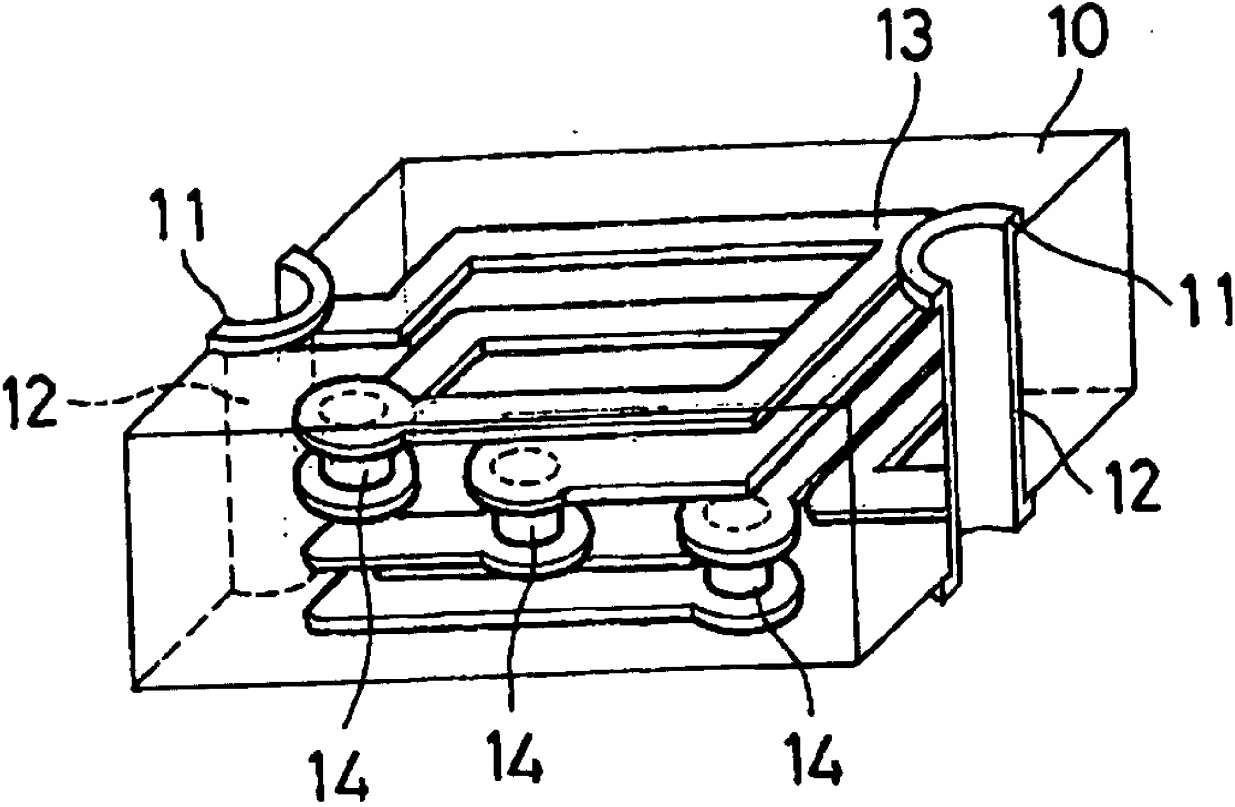
1 0 a ~ 1 0 e      構成層

1 1      ランドパターン

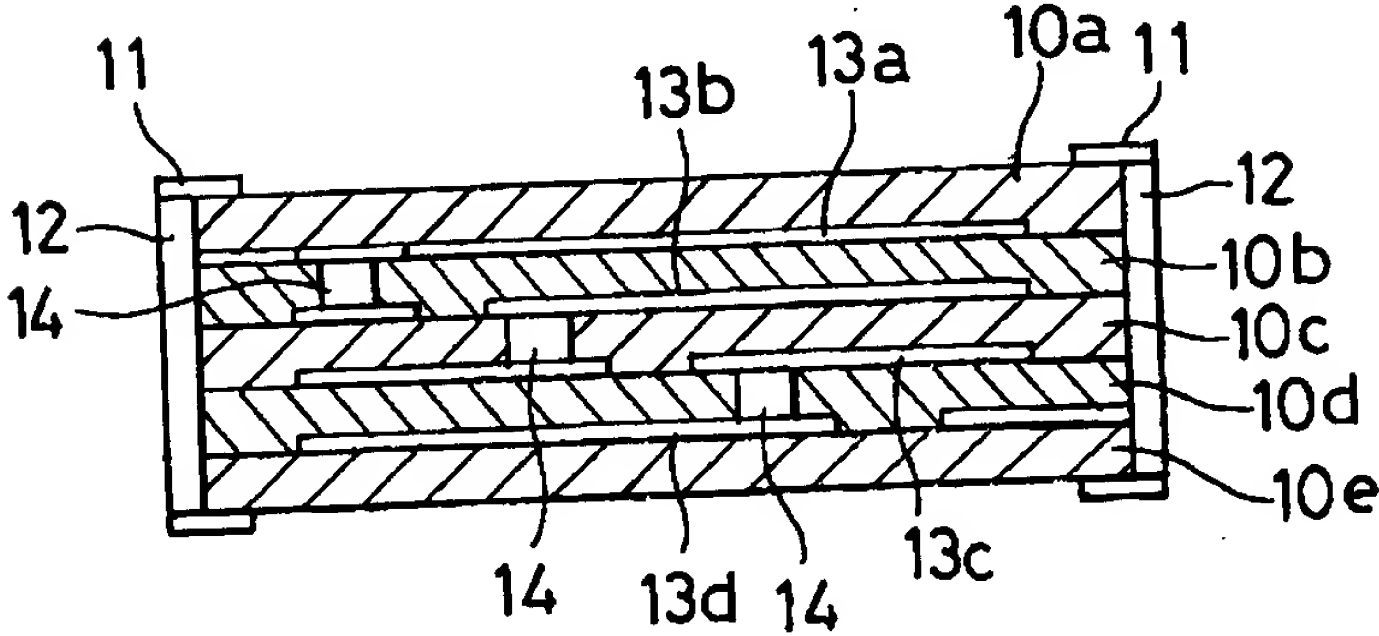
- 1 2 貫通ビア
- 1 3 内部導体 (コイルパターン)
- 1 4 ビアホール
- 2 0 キャパシタ
- 2 0 a ~ 2 0 g 構成層
- 2 1 ランドパターン
- 2 2 貫通ビア
- 2 3 内部導体 (内部電極パターン)
- 4 0 バルントランス 4 0
- 4 0 a ~ 4 0 o 構成層
- 4 5 GND導体
- 4 3 内部導体 4 3
- 6 0 積層フィルター
- 8 0 ブロックフィルター
- 1 1 0 カプラ
- 1 3 0、1 4 0 アンテナ
- 1 5 0、1 6 0、1 7 0 パッチアンテナ

【書類名】 図面

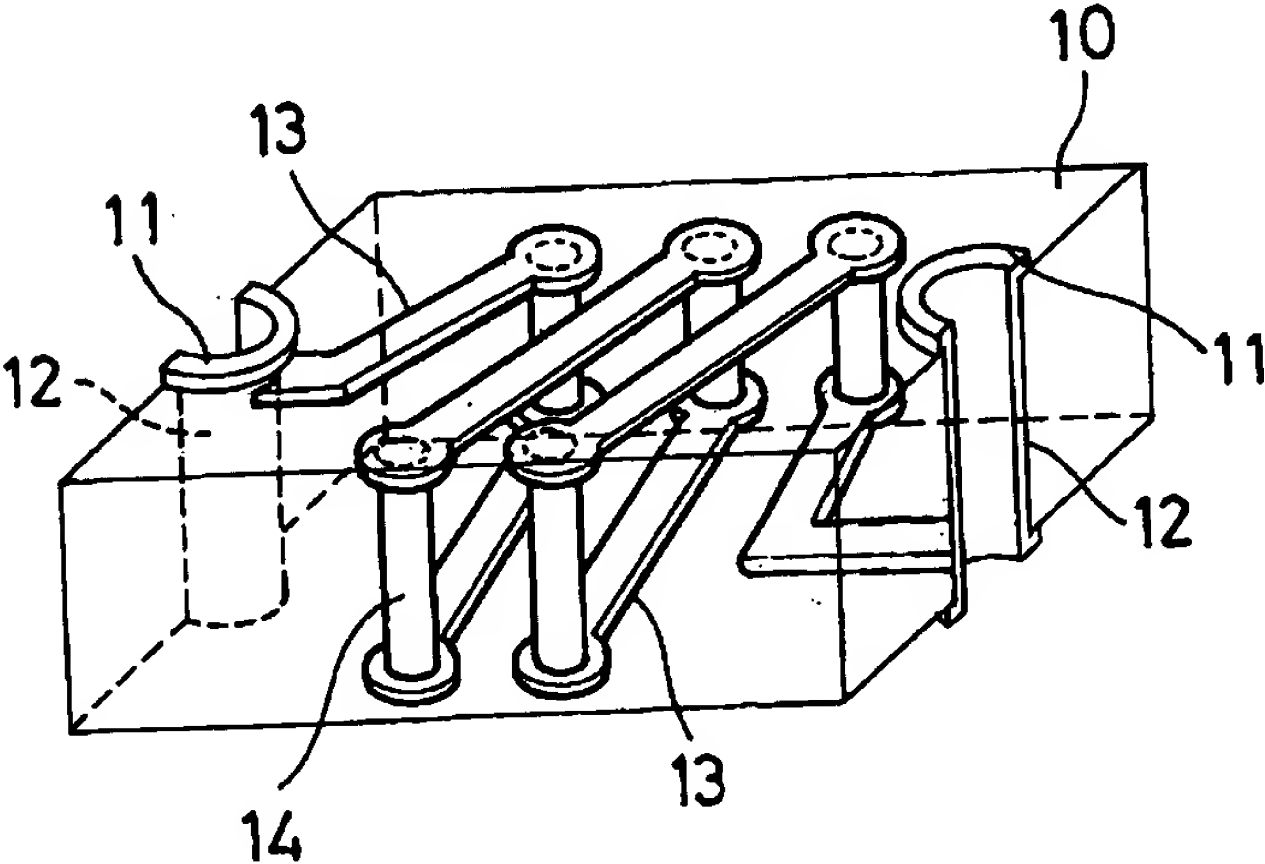
【図 1】



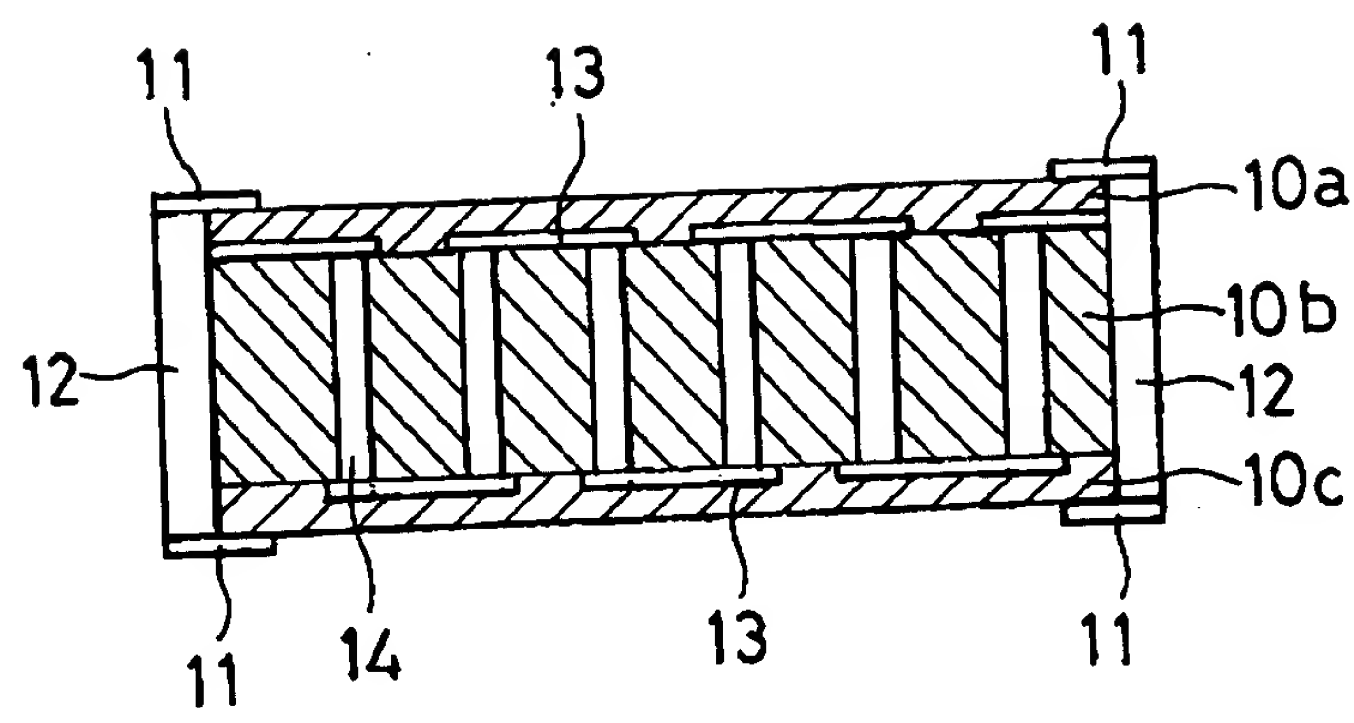
【図 2】



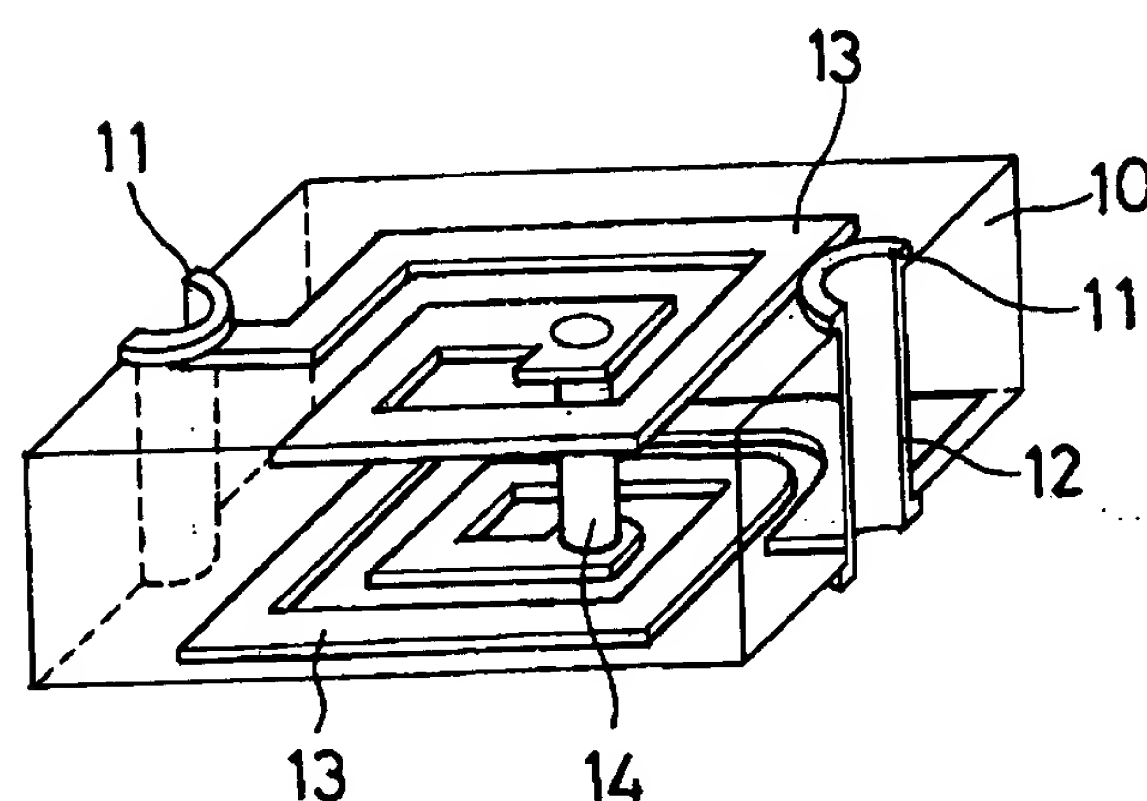
【図 3】



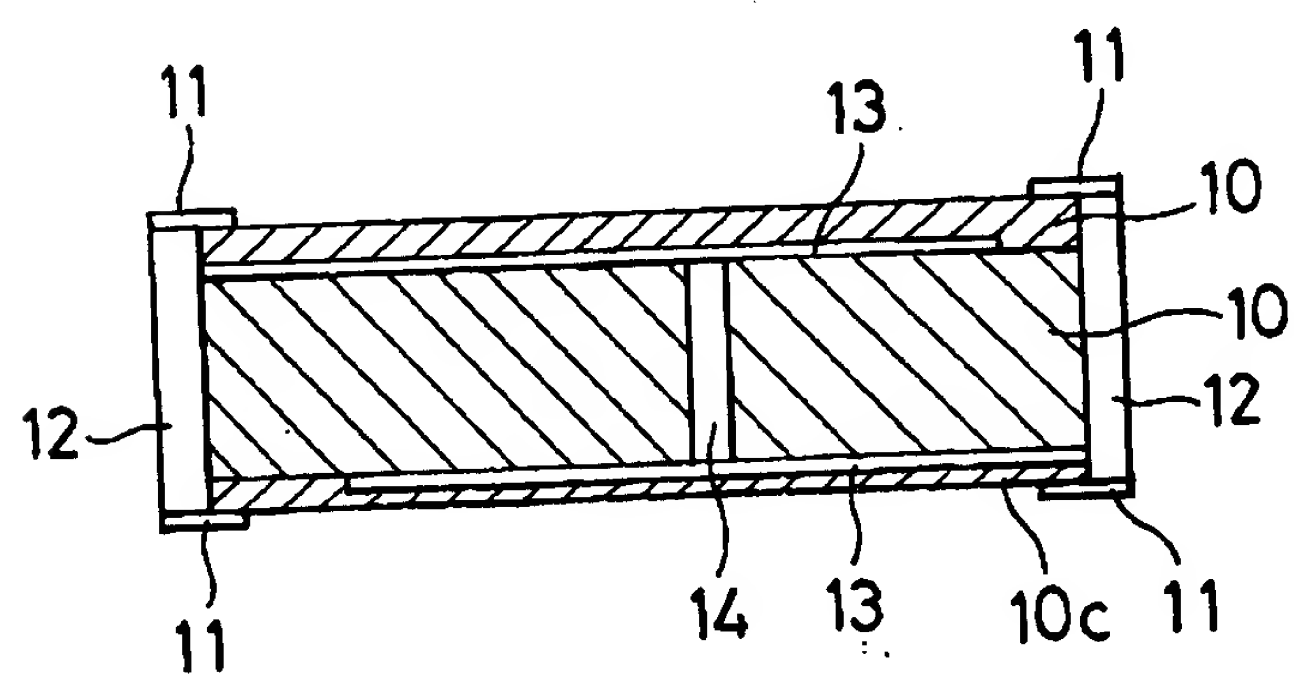
【図 4】



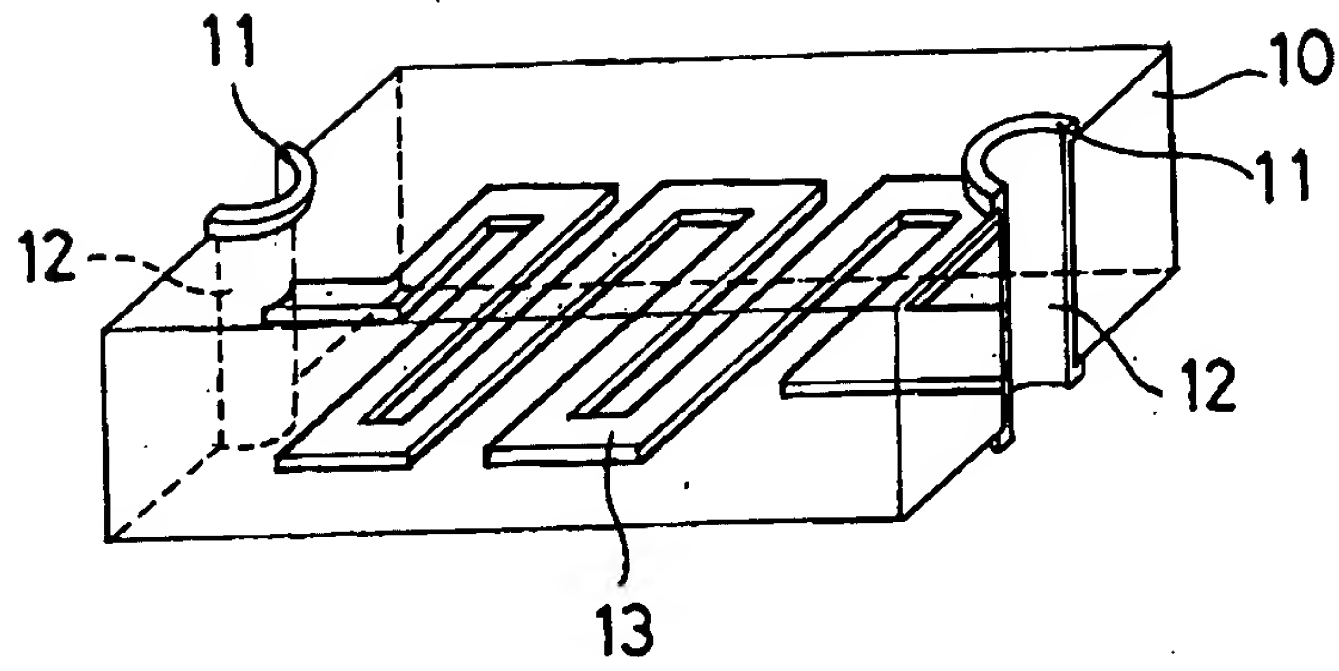
【図 5】



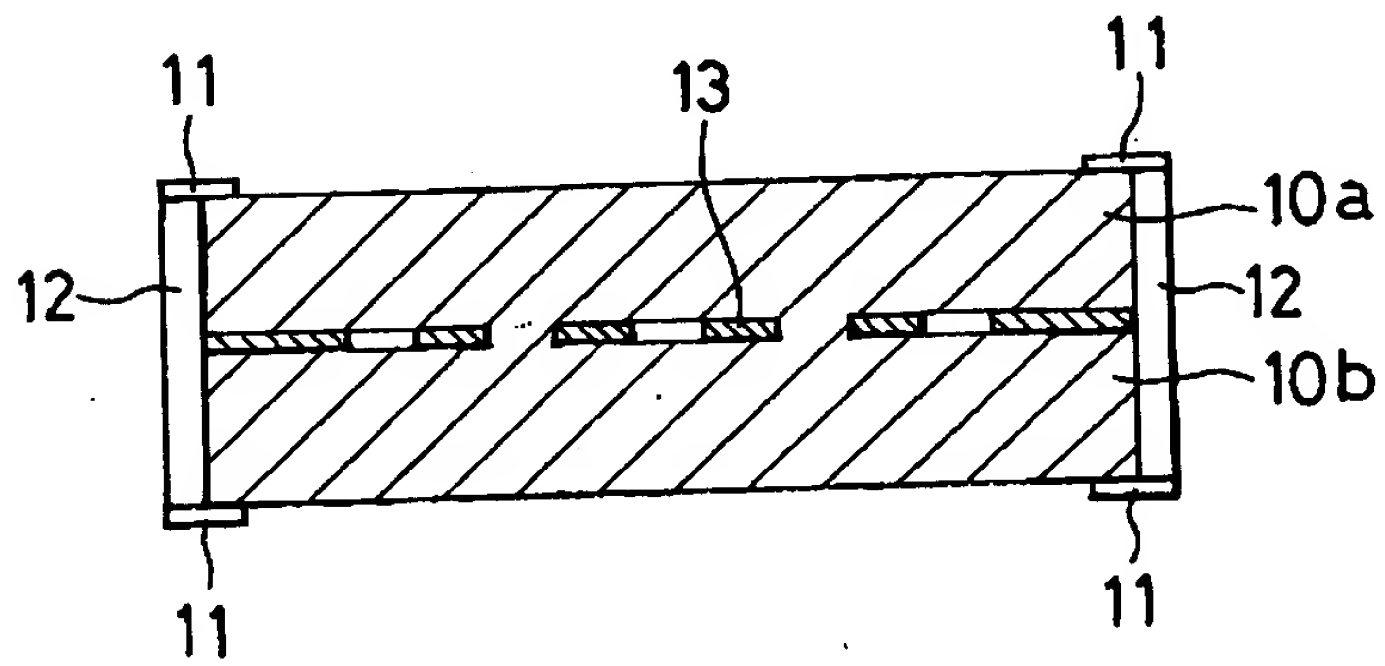
【図 6】



【図 7】

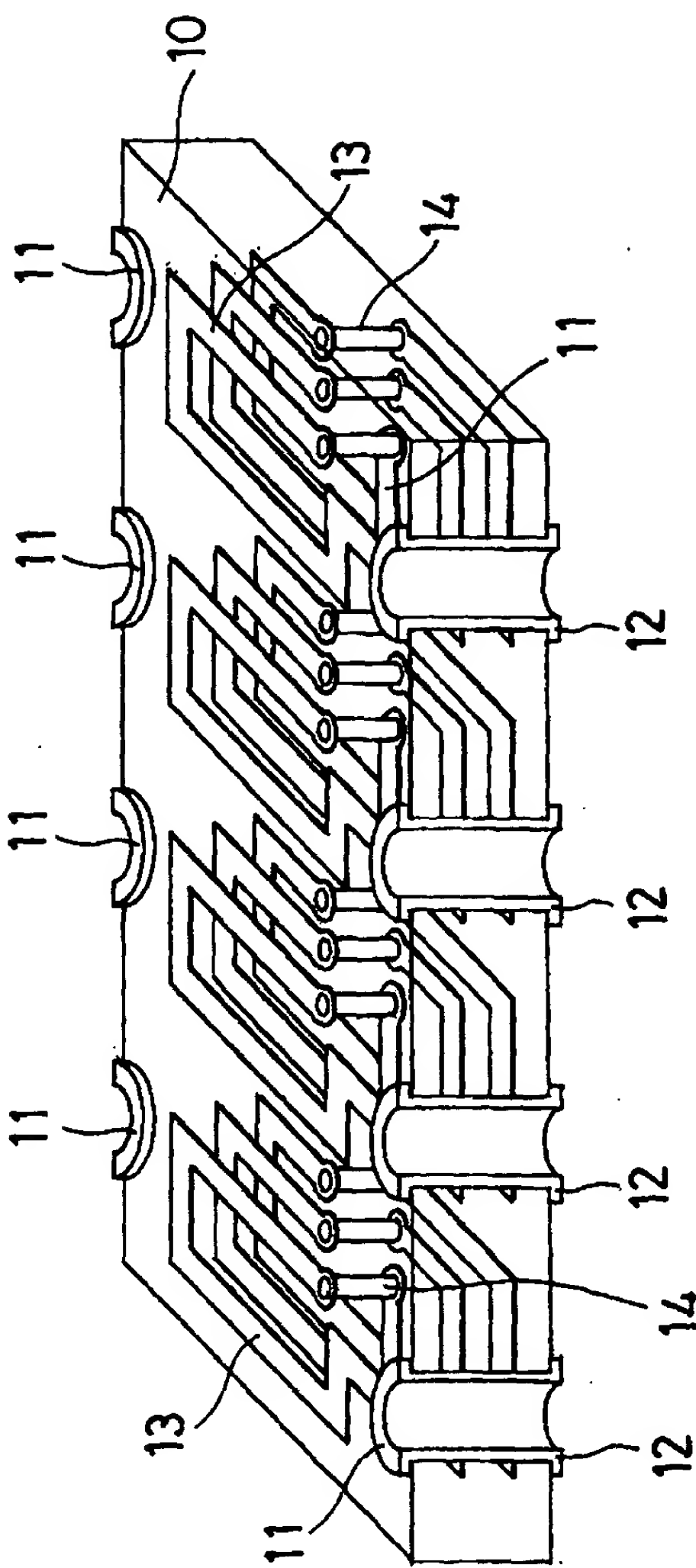


【図 8】

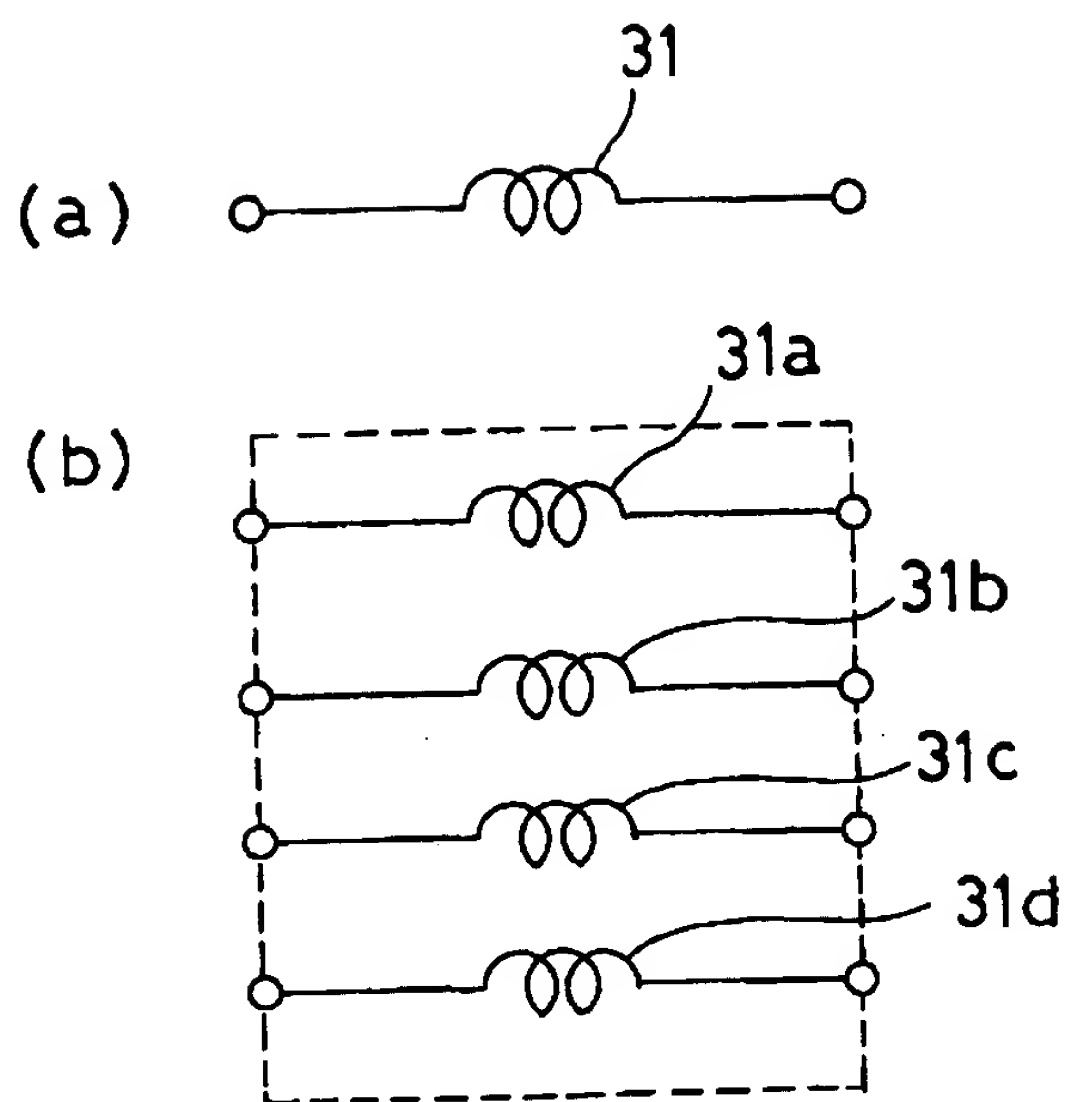




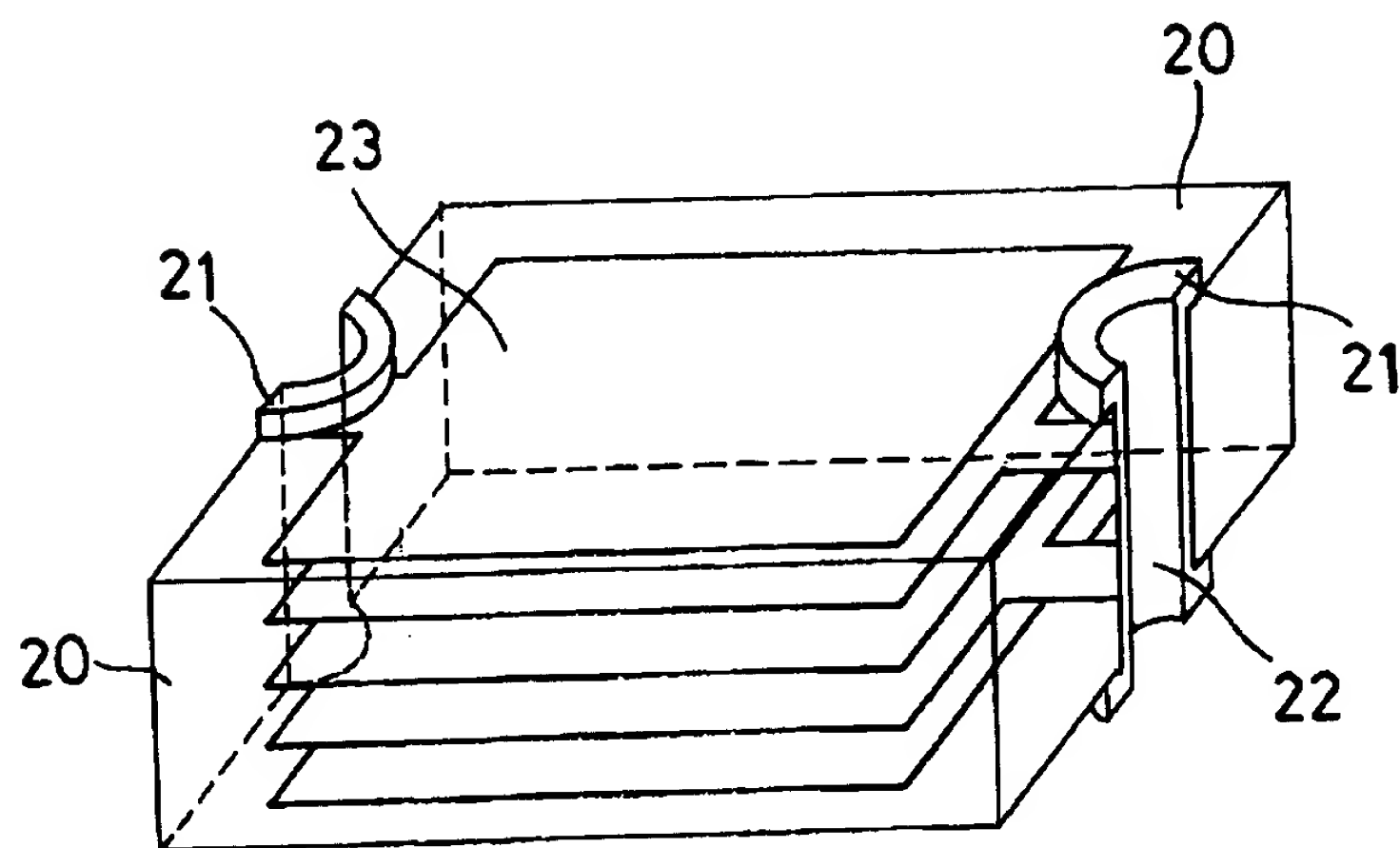
【図 9】



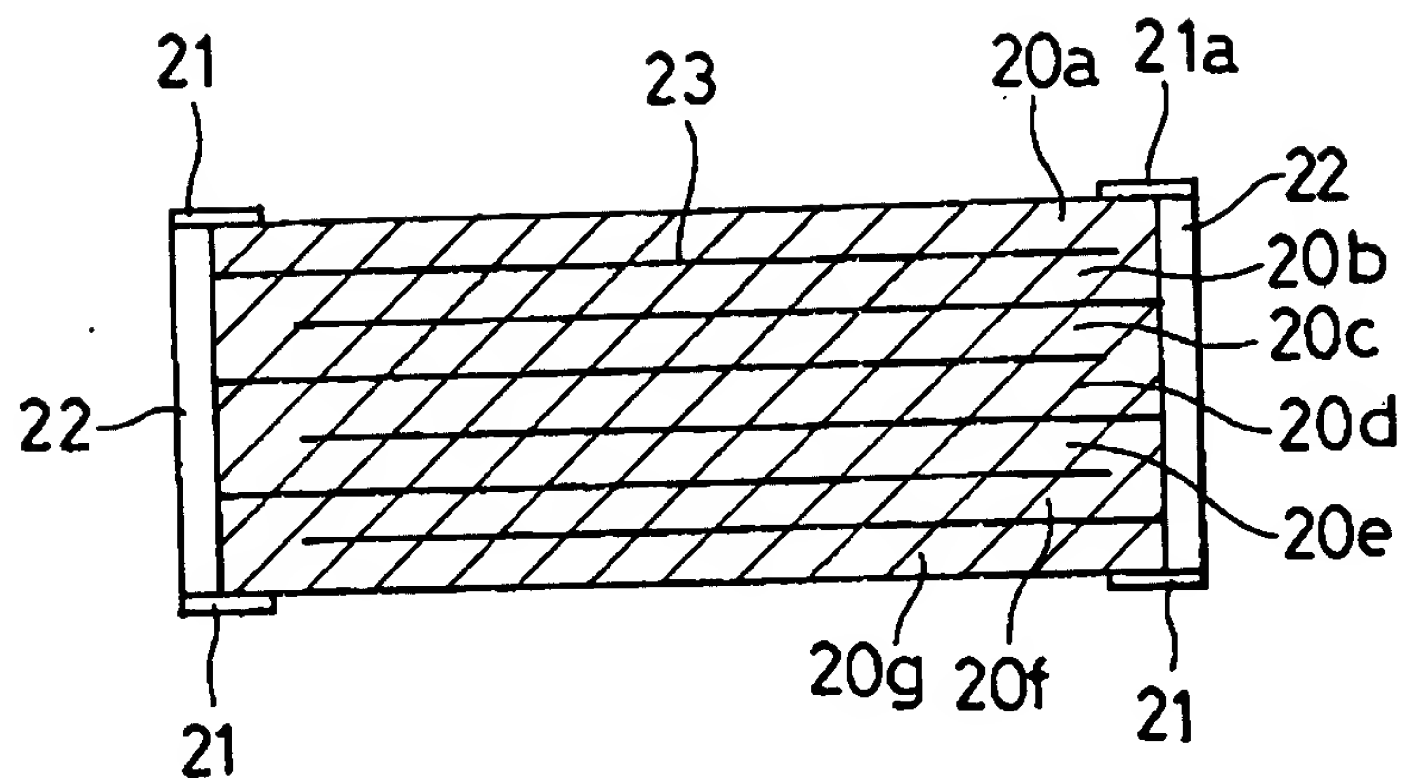
【図 1 0】



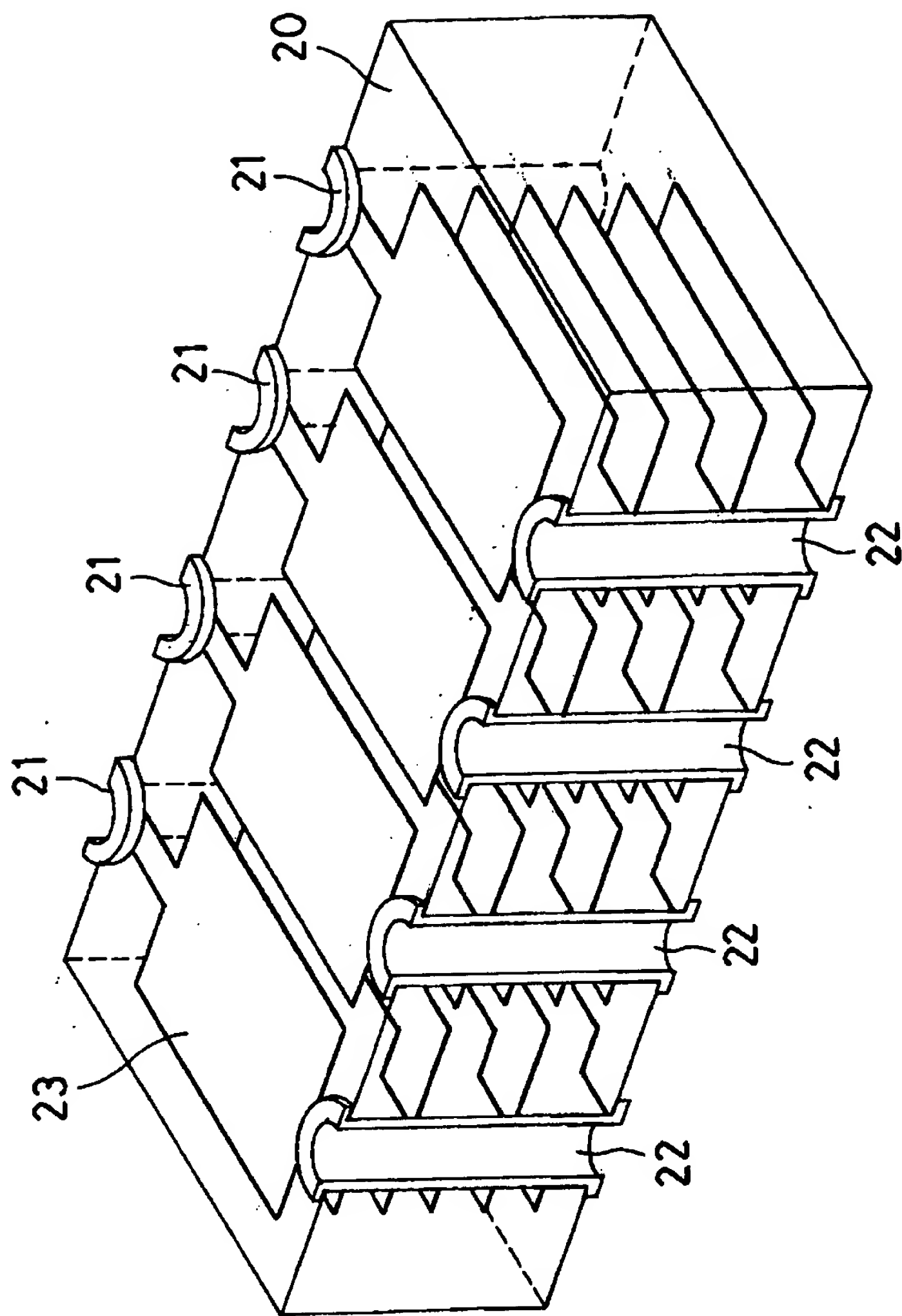
【図 1 1】



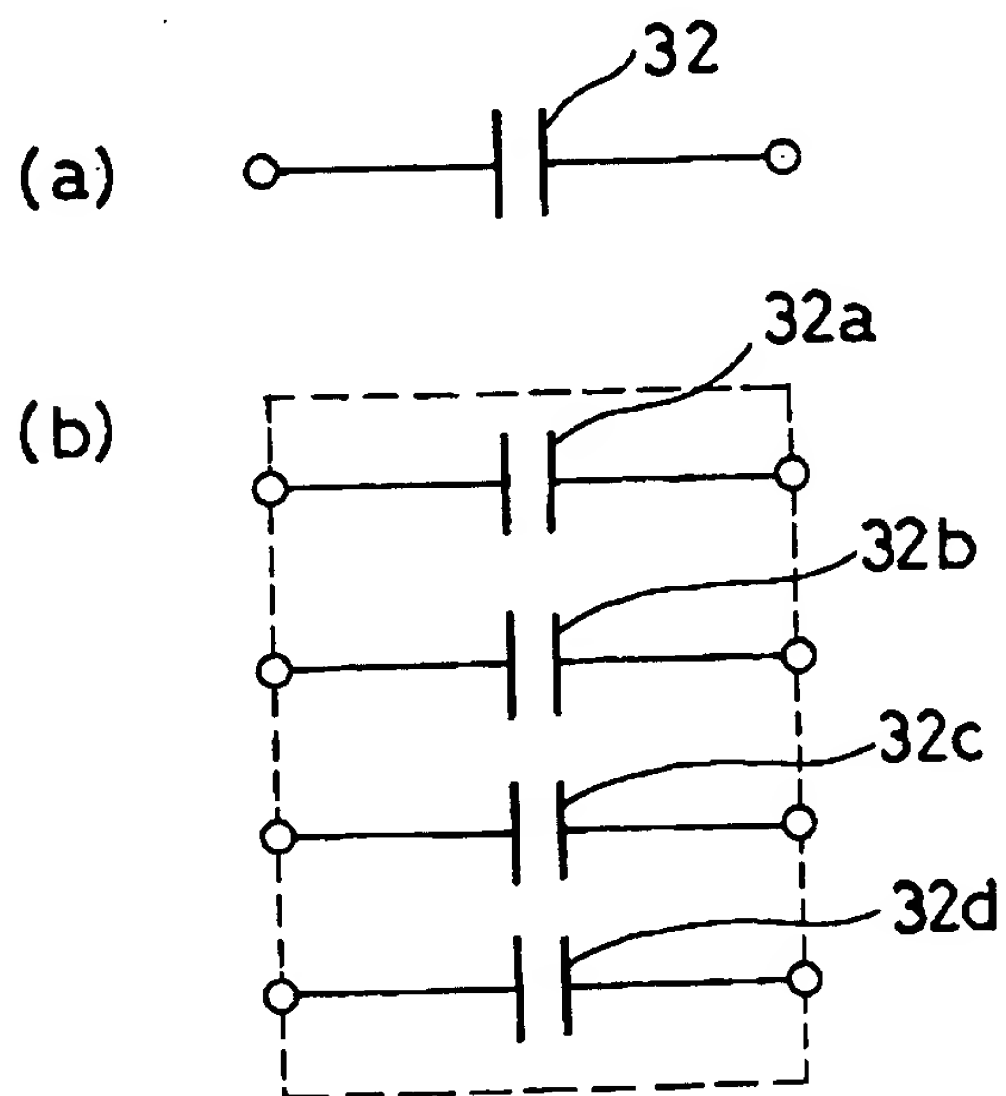
【図 1 2】



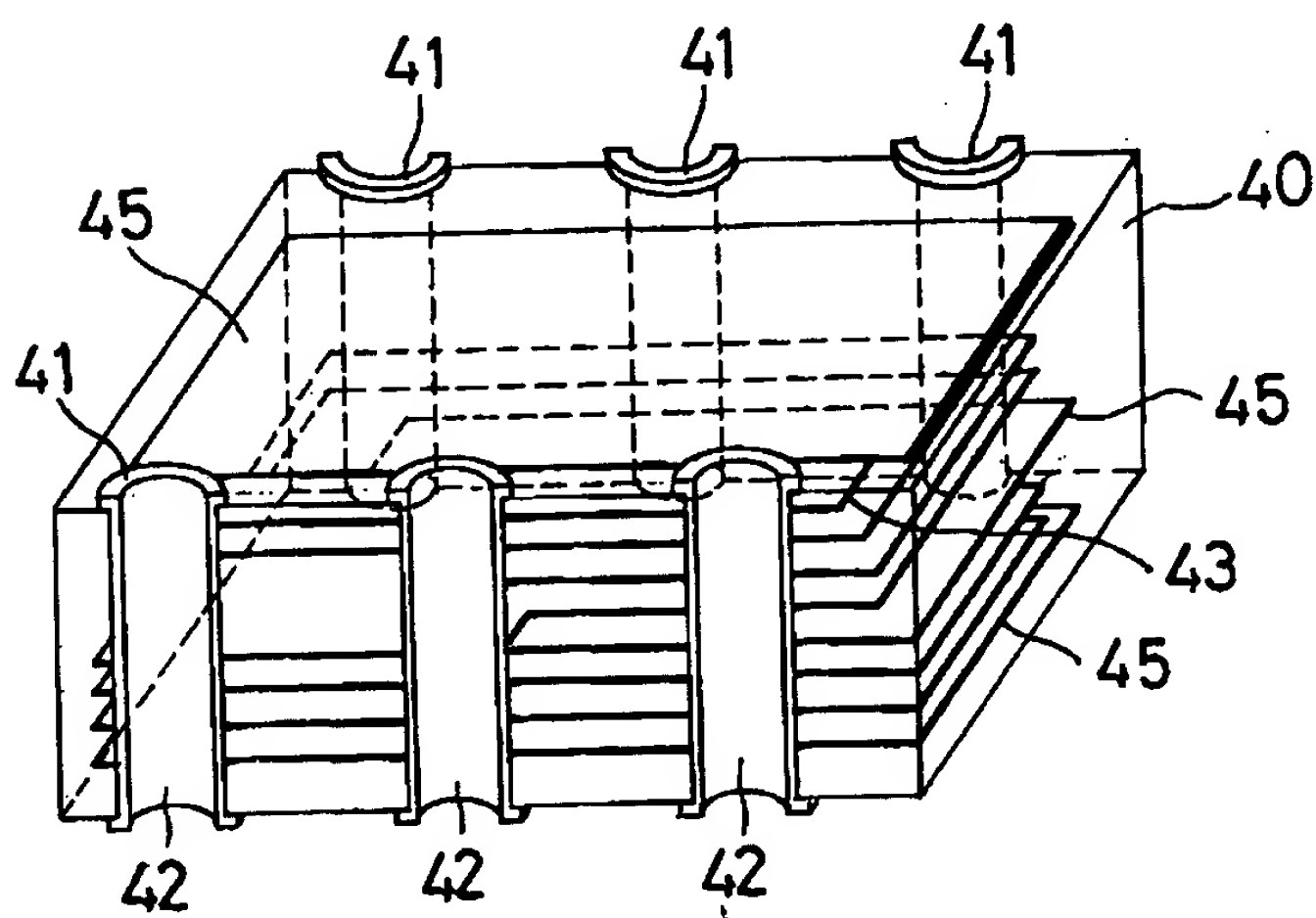
【図 1 3】



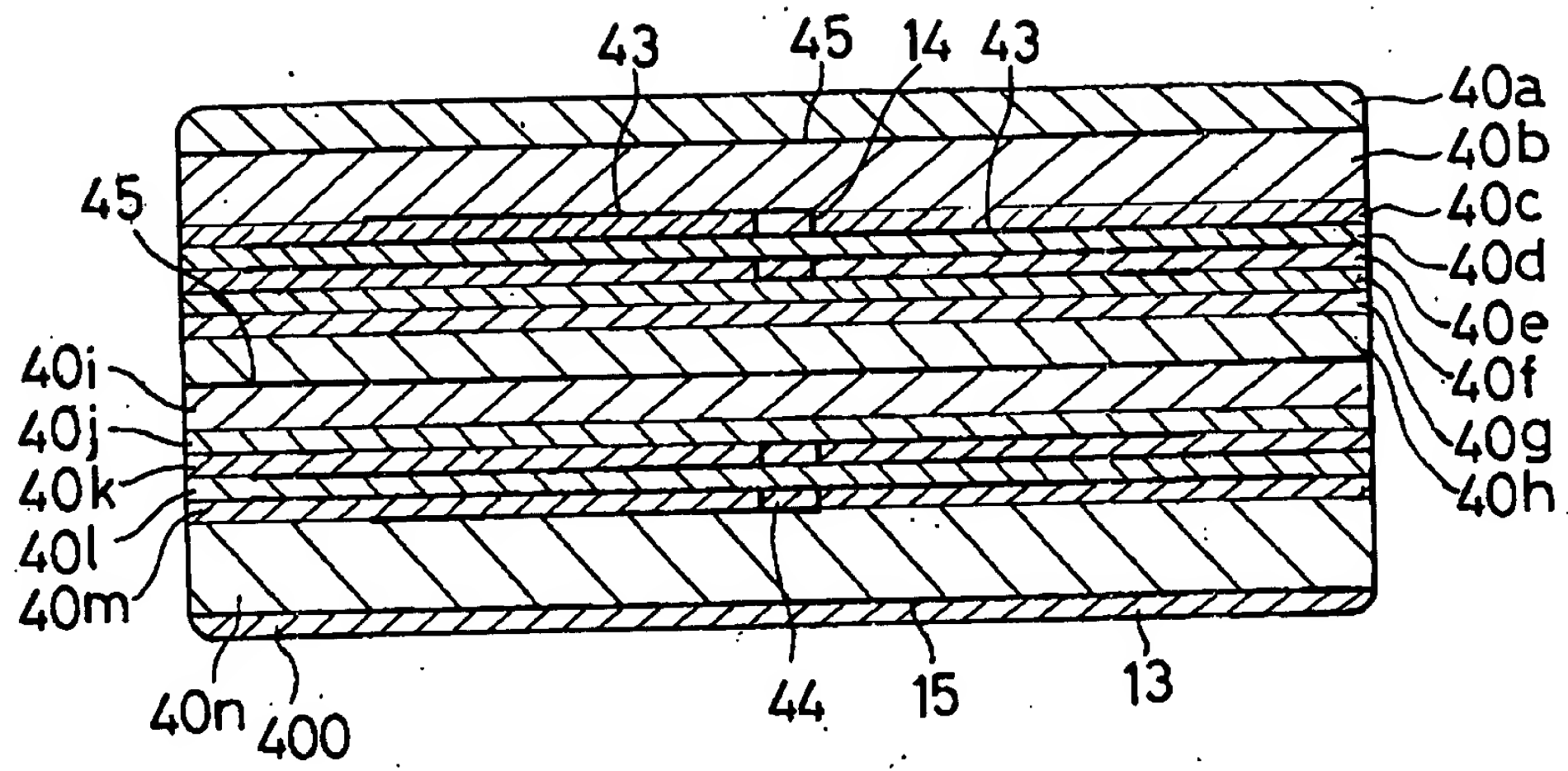
【図 1 4】



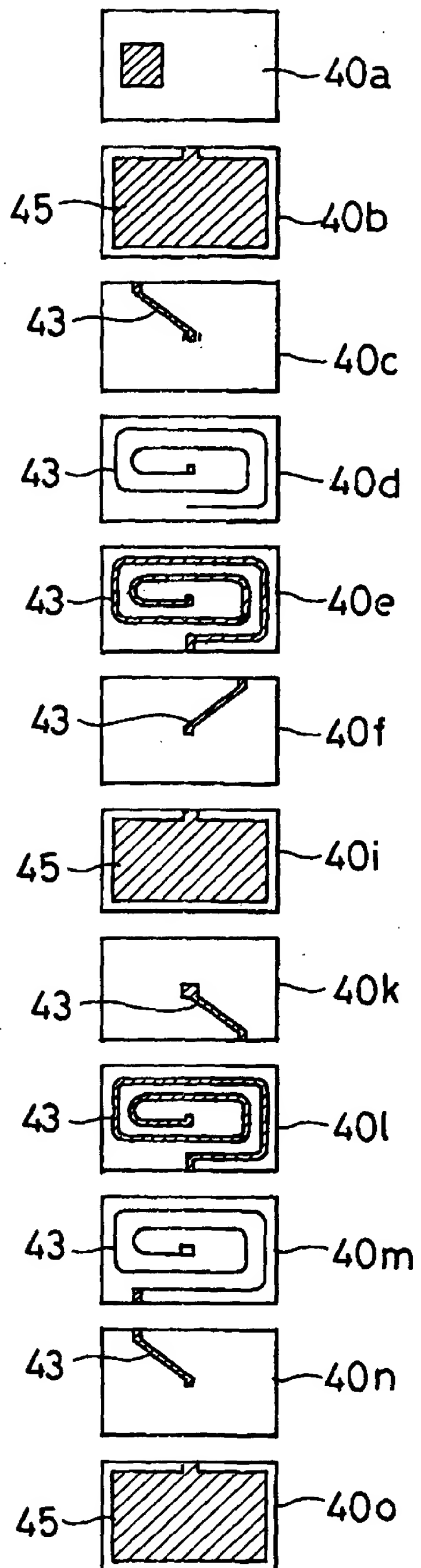
【図 1 5】



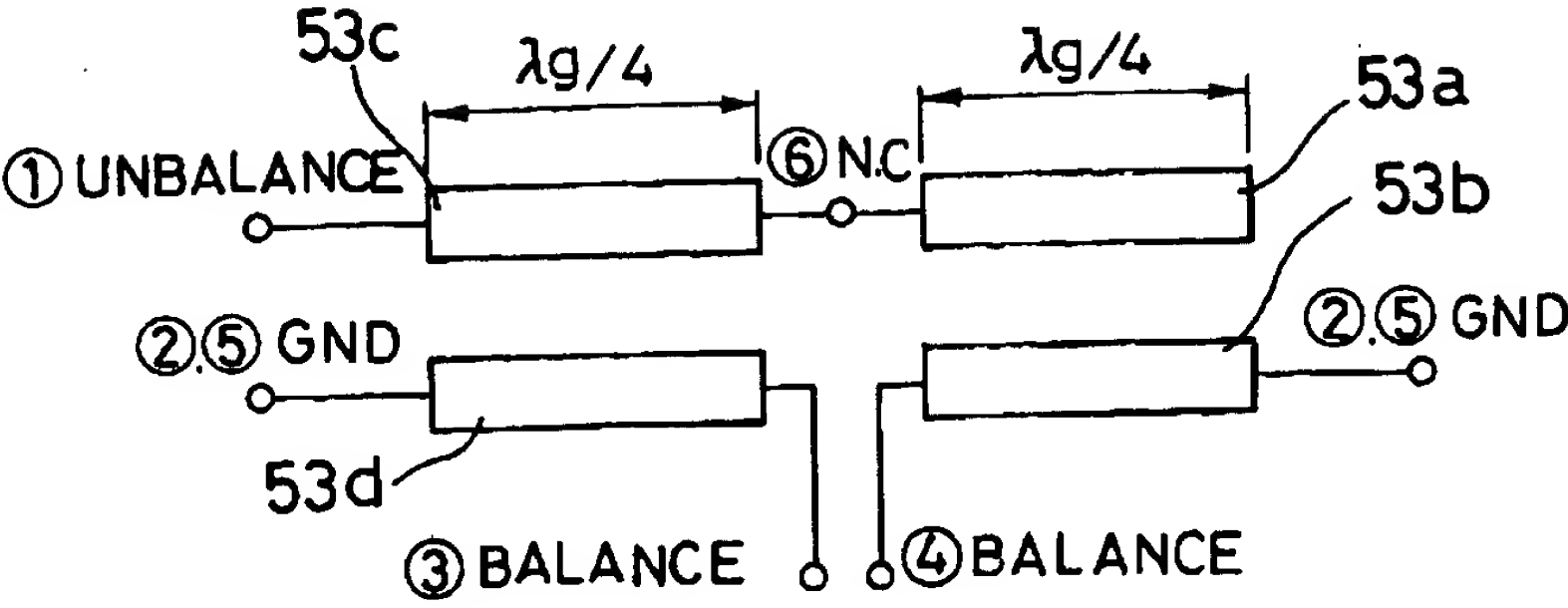
【図 1 6】



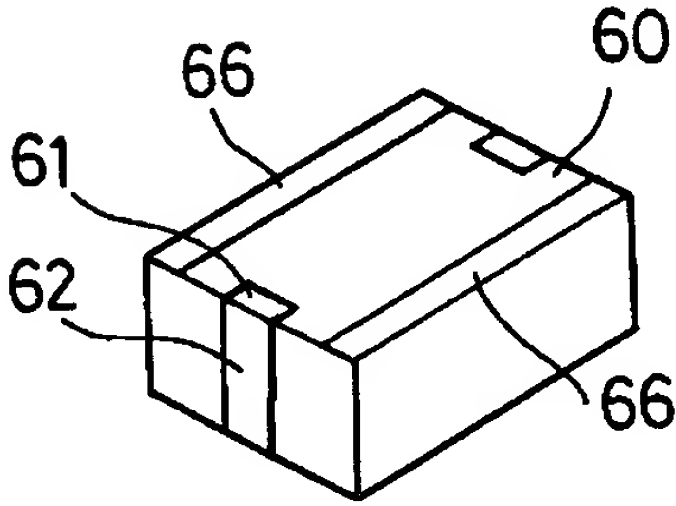
【図 1 7】



【図 1 8】

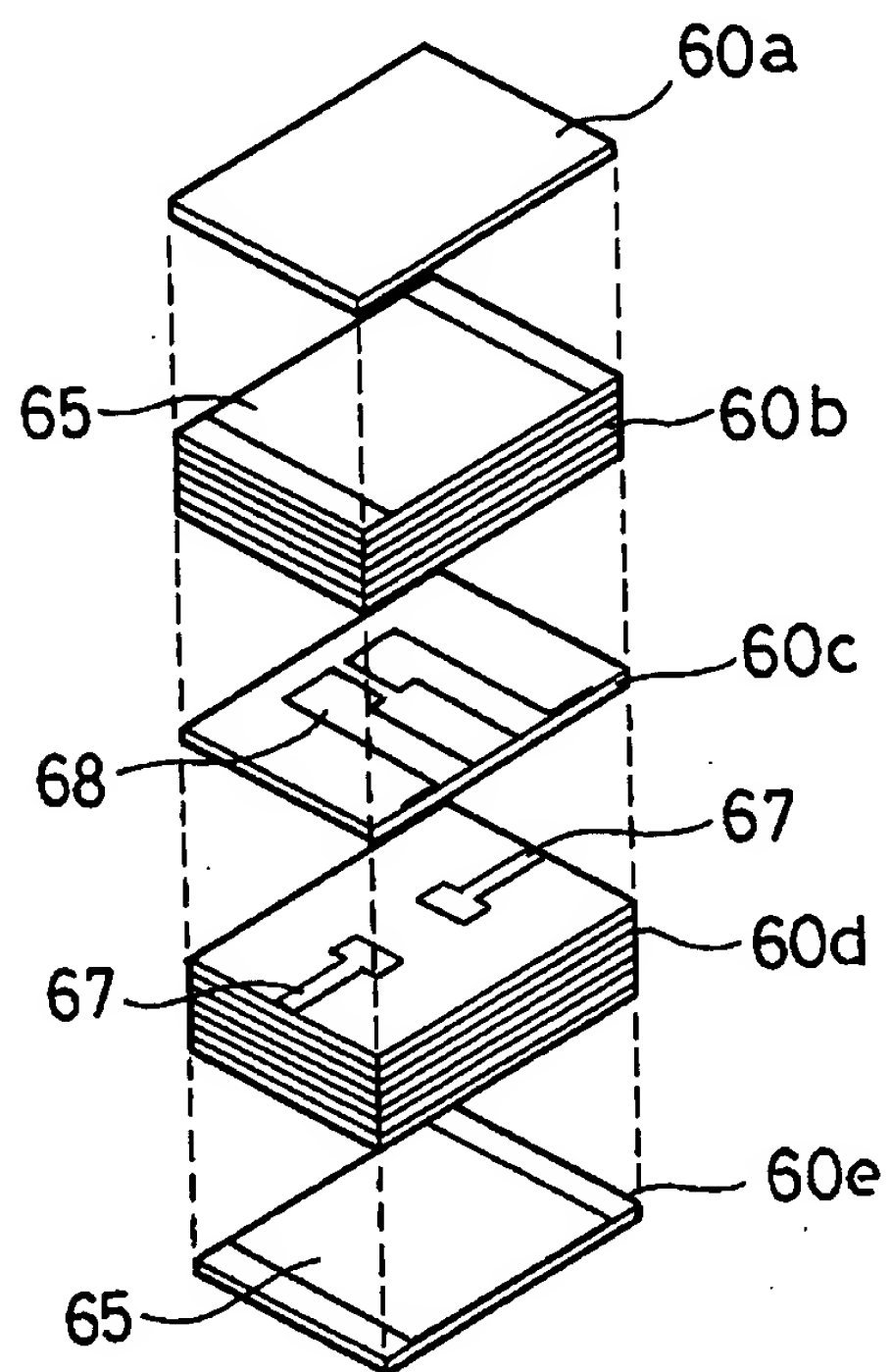


【図 1 9】

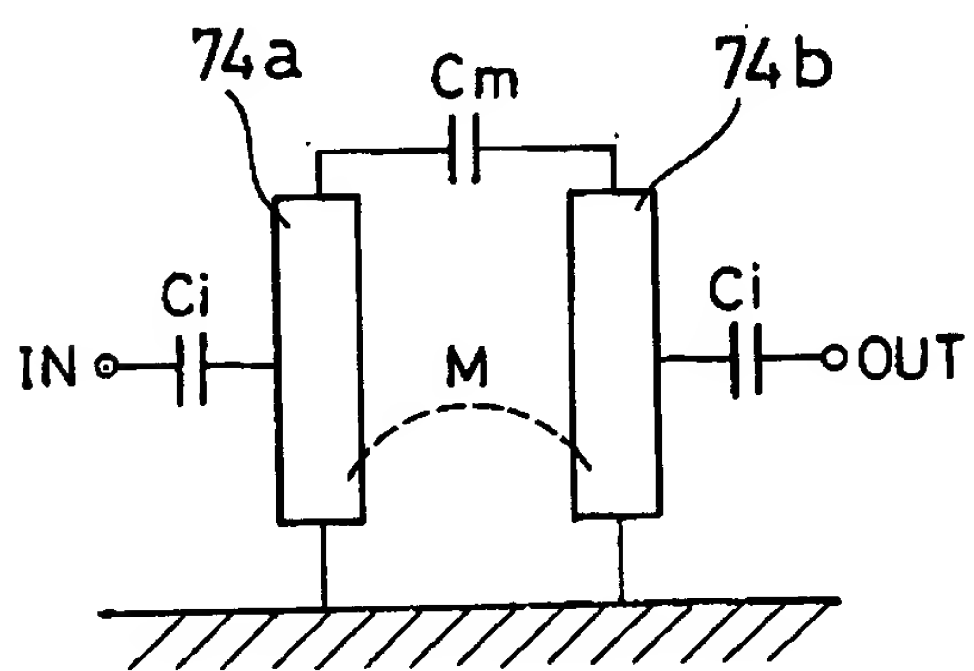




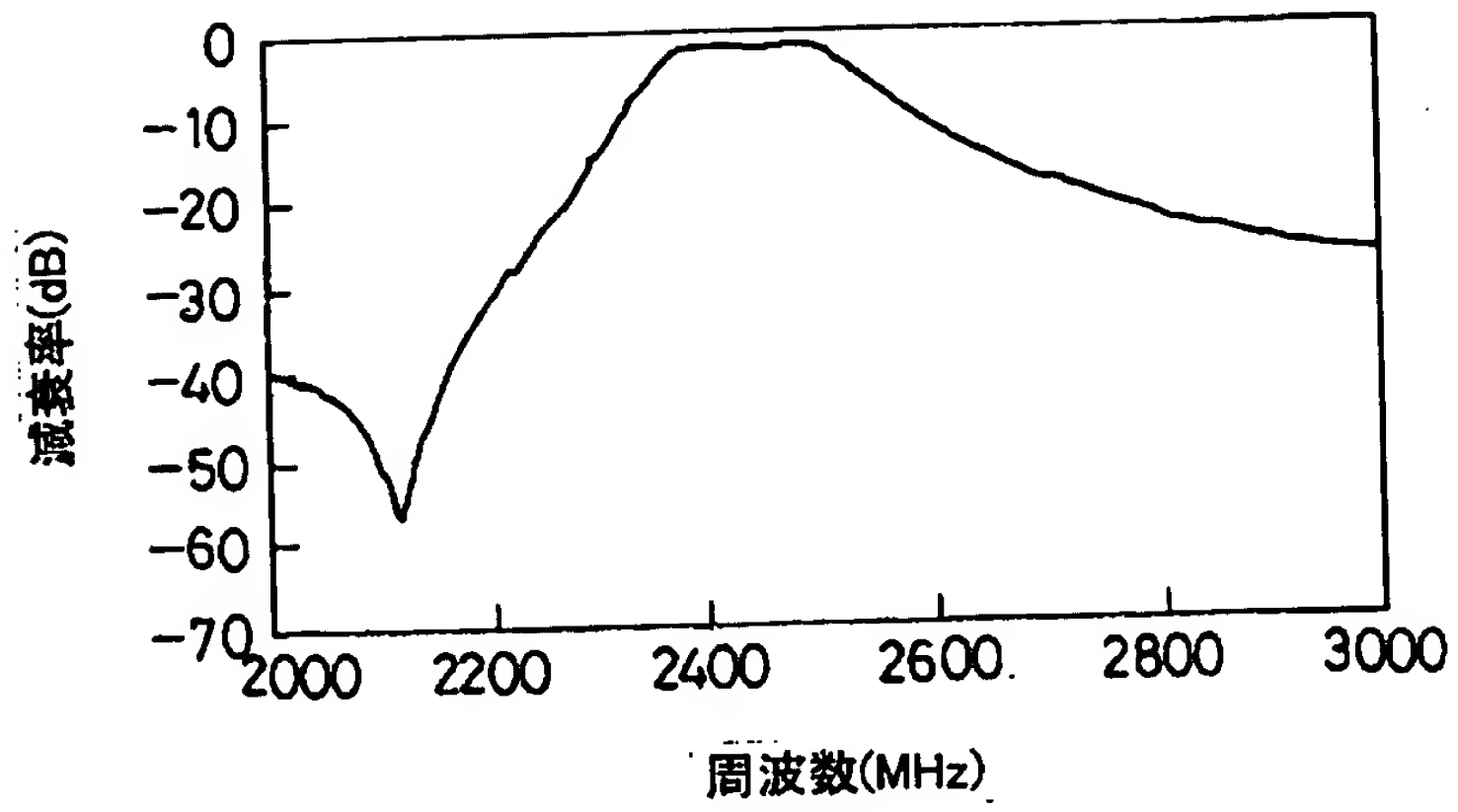
【図 2 0】



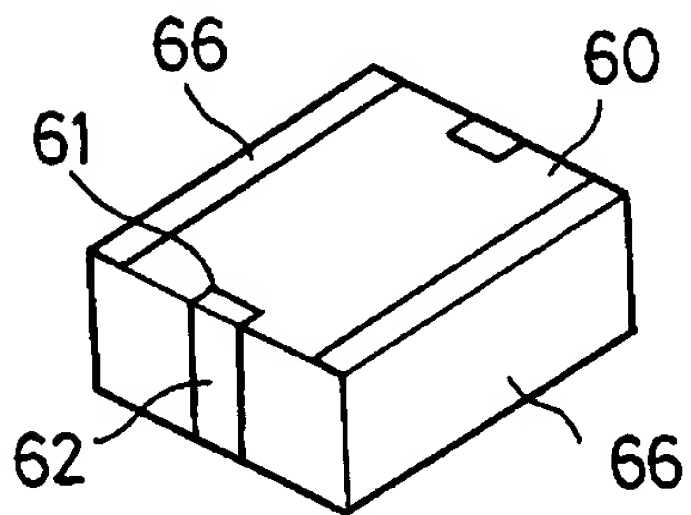
【図 2 1】



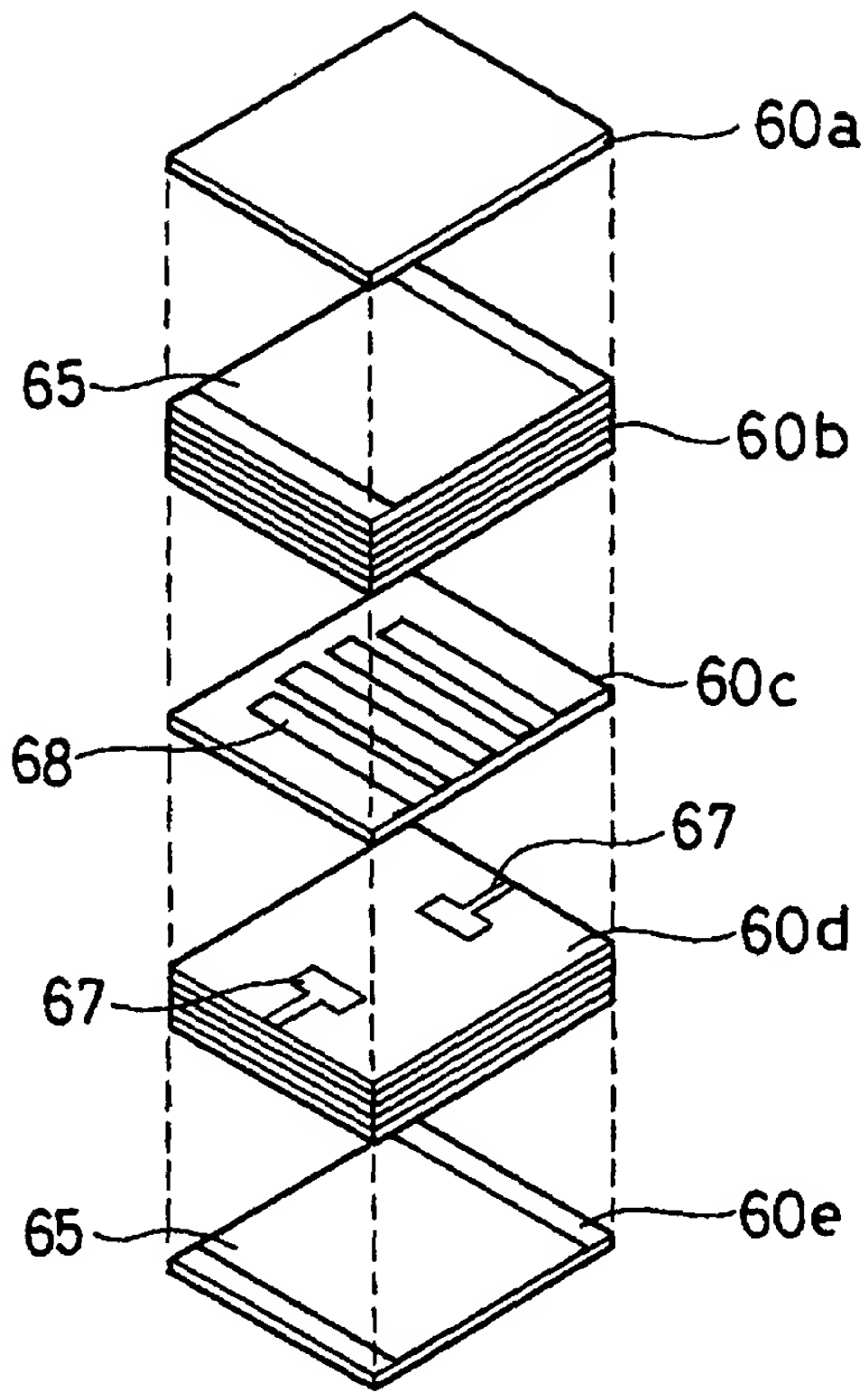
【図 2 2】



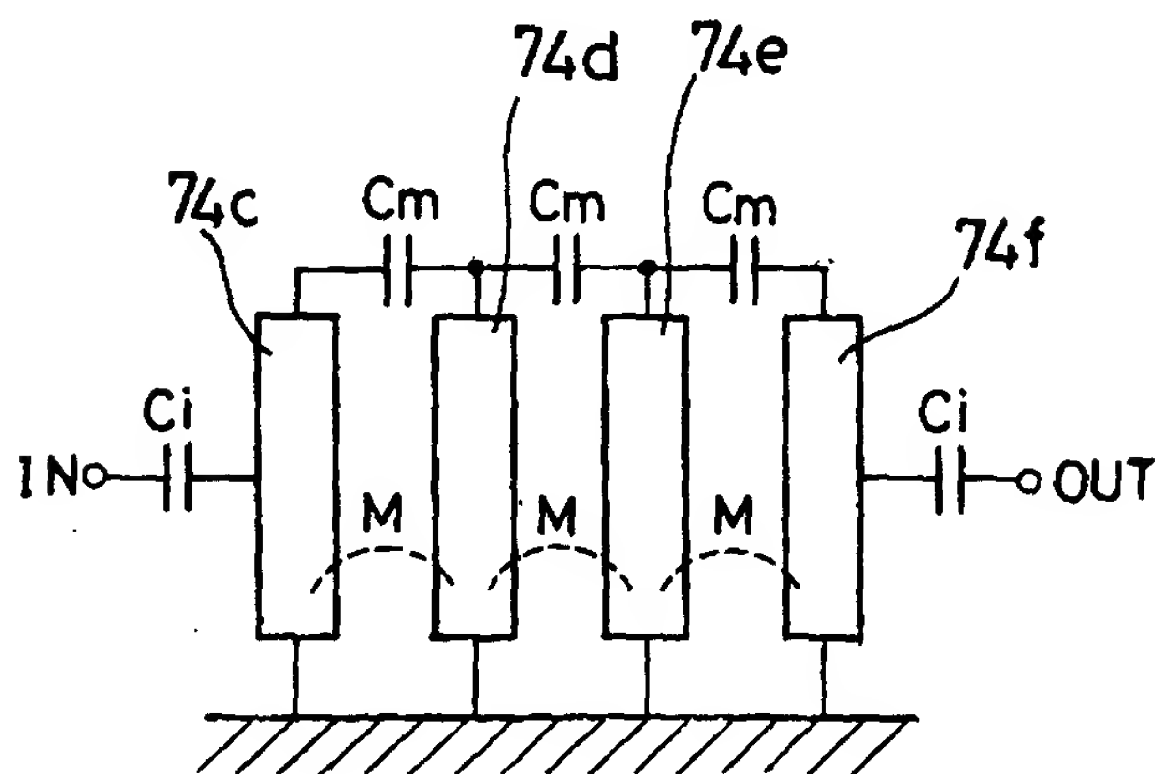
【図 2 3】



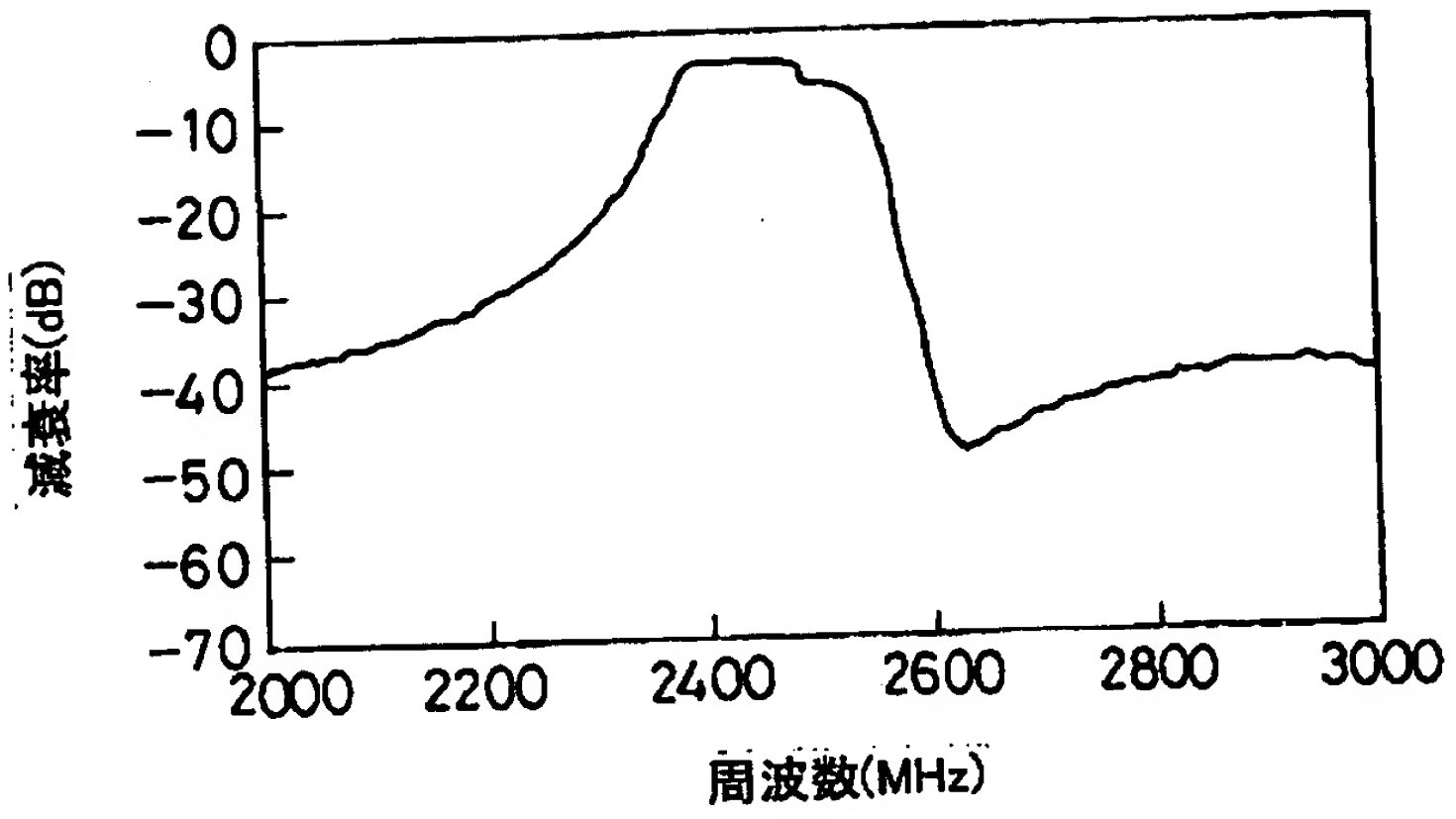
【図 2 4】



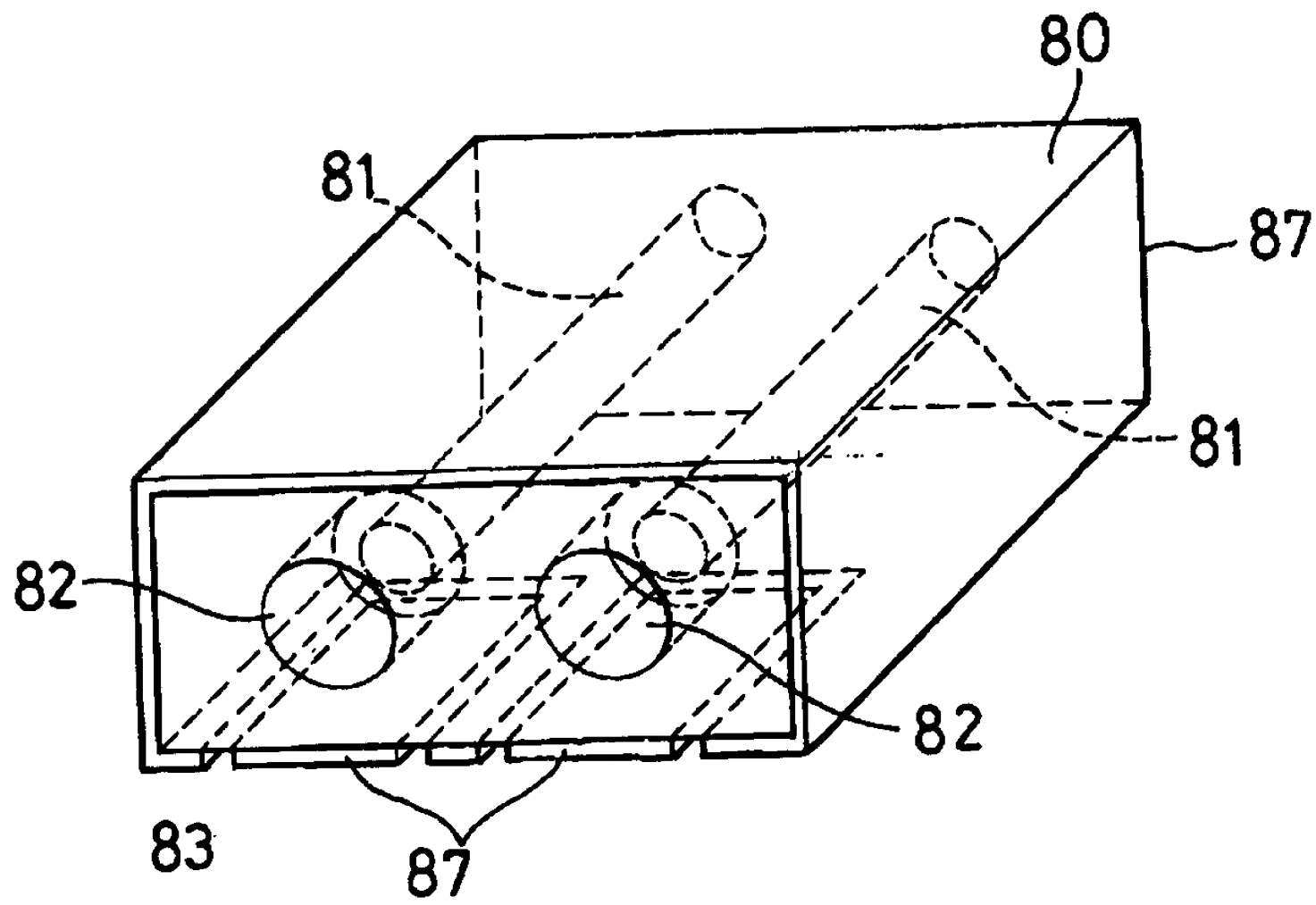
【図 2 5】



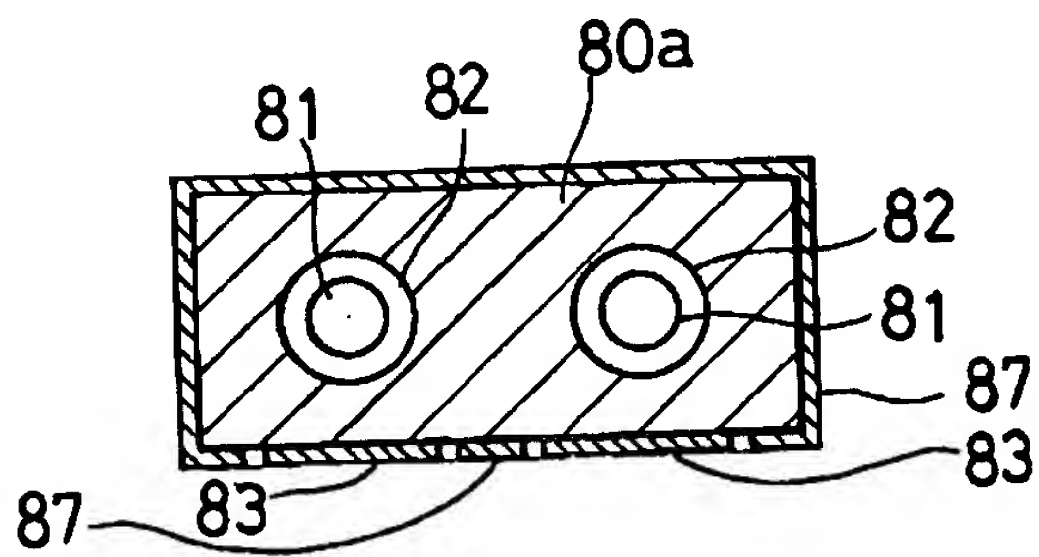
【図 2 6】



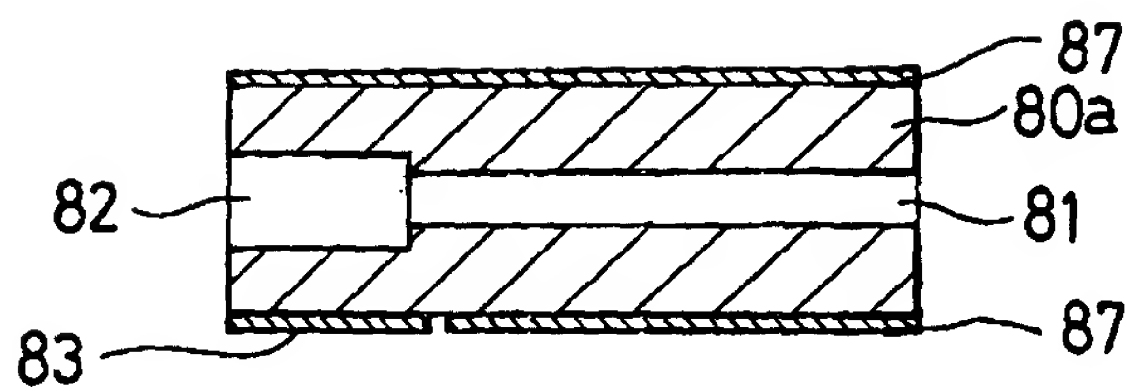
【図 2 7】



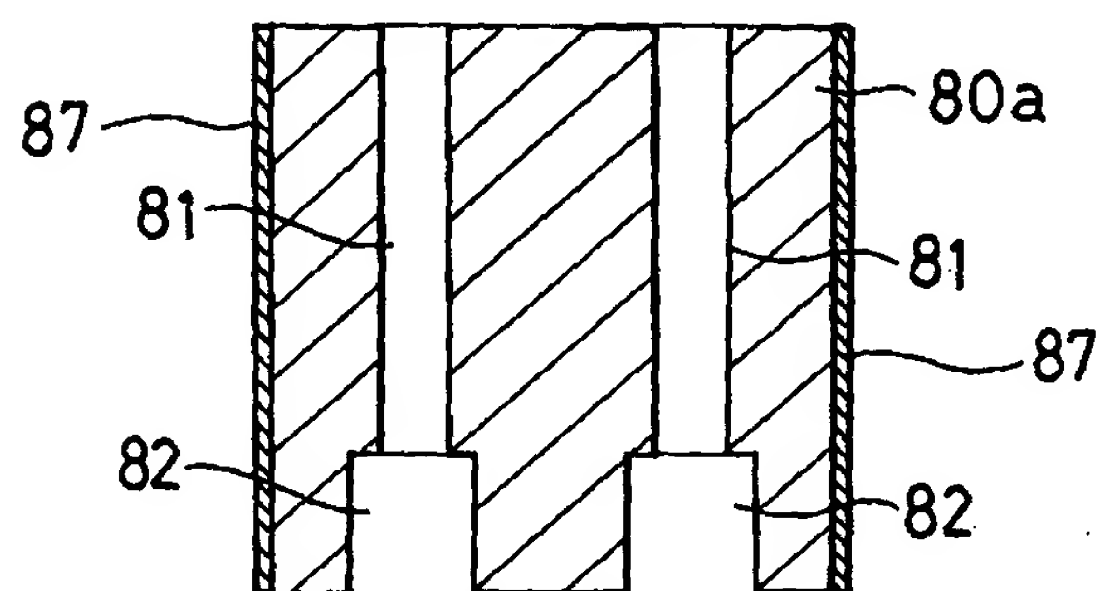
【図 2 8】



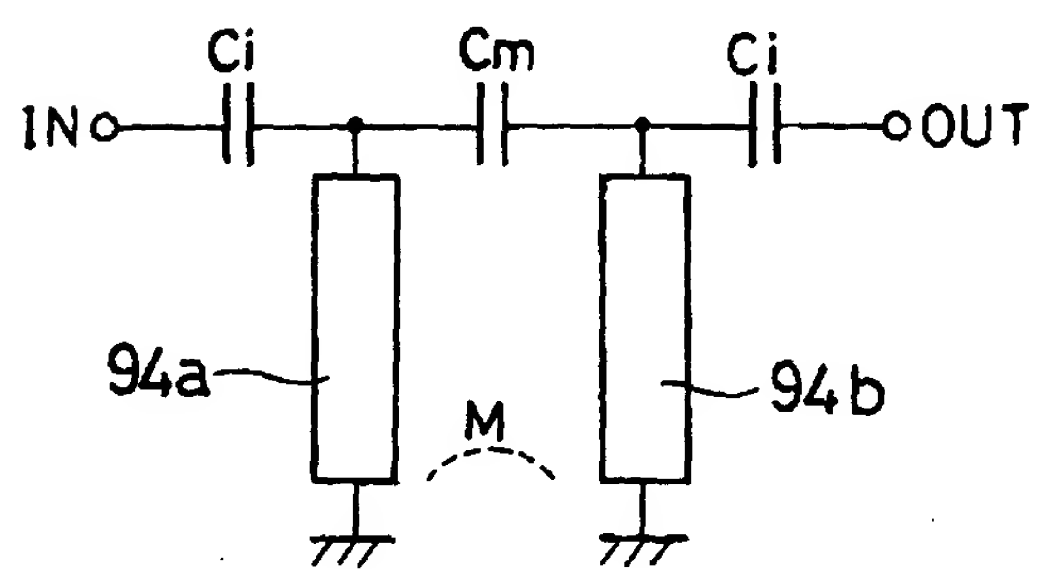
【図 2 9】



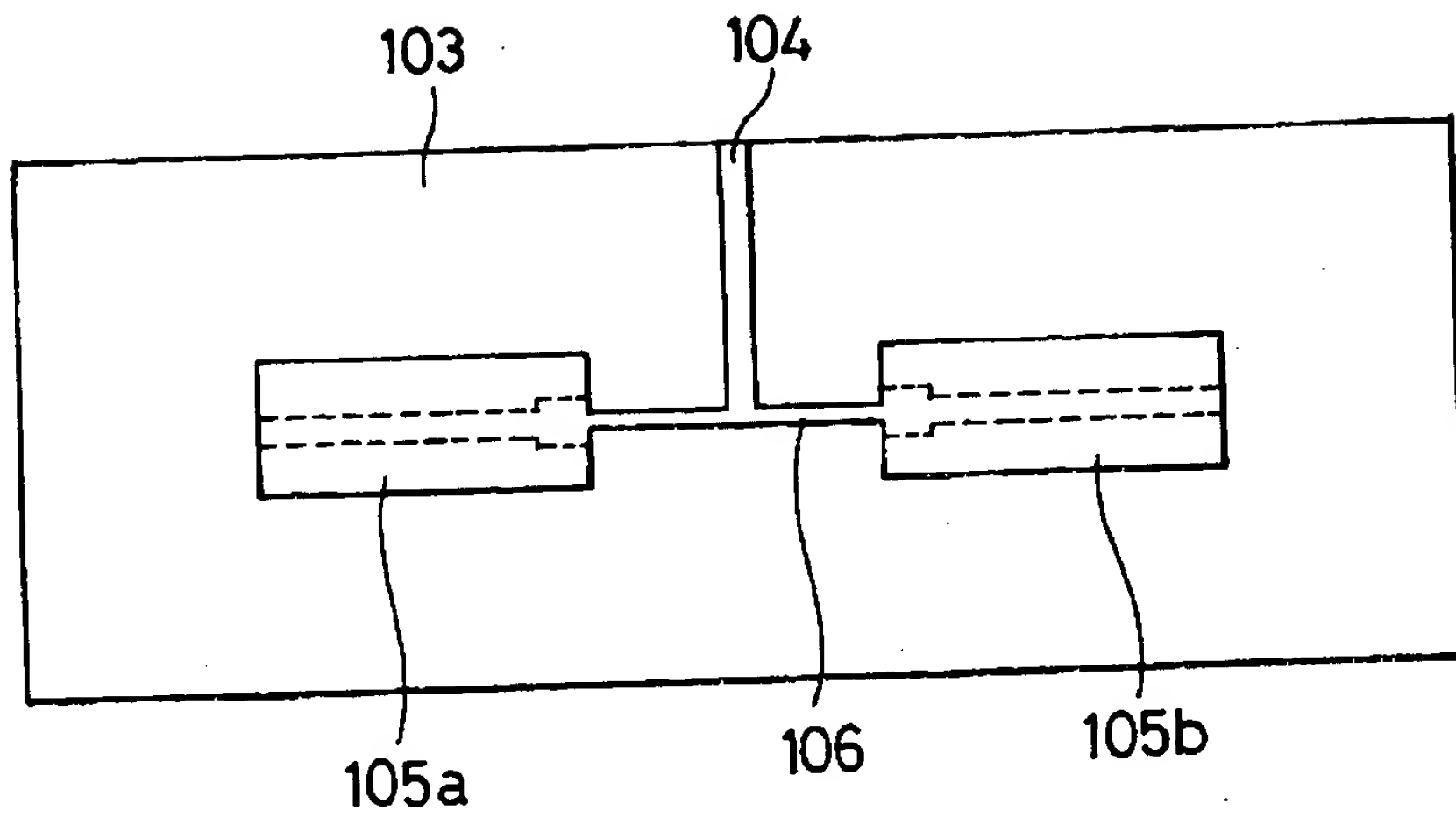
【図 3 0】



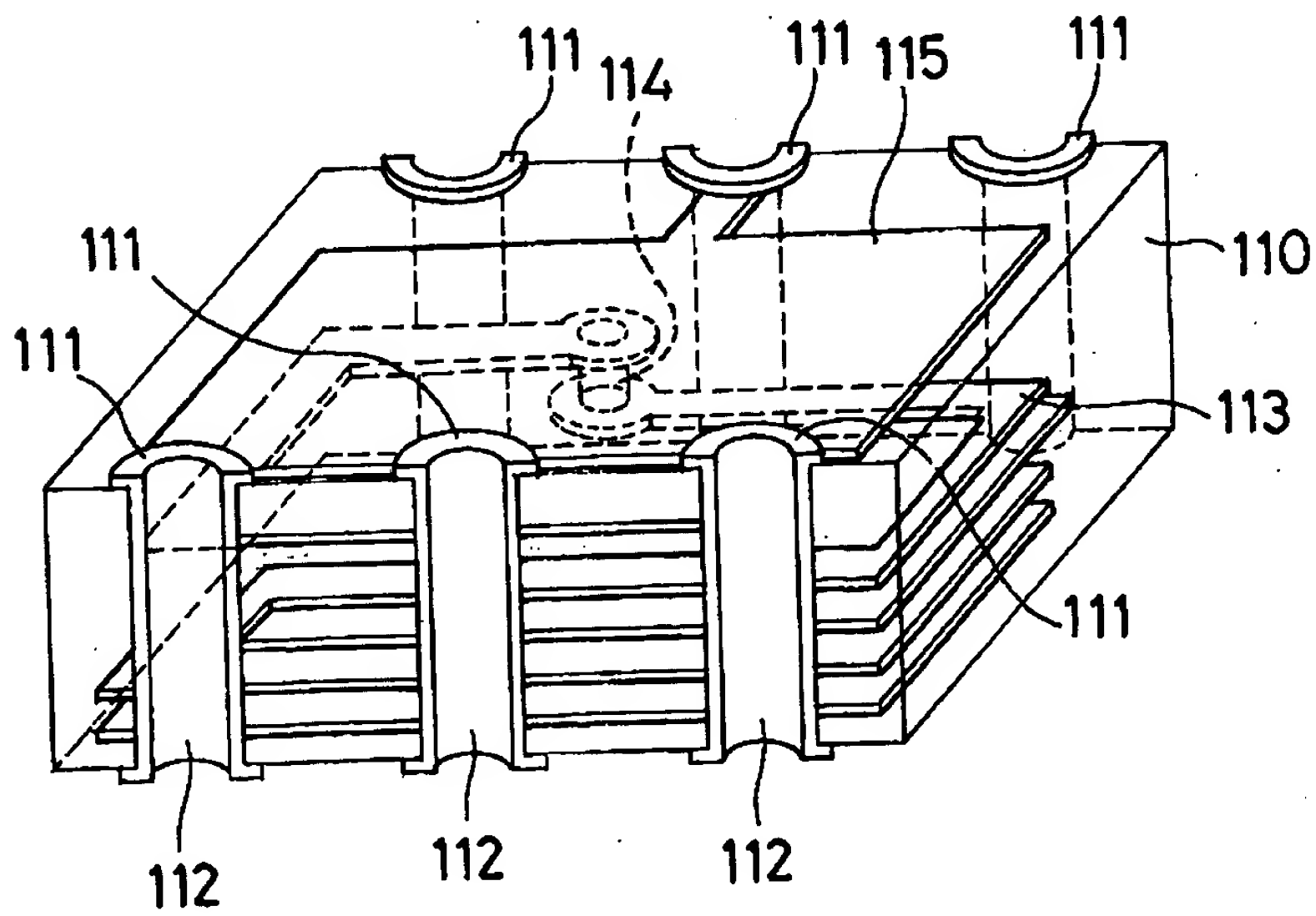
【図 3 1】



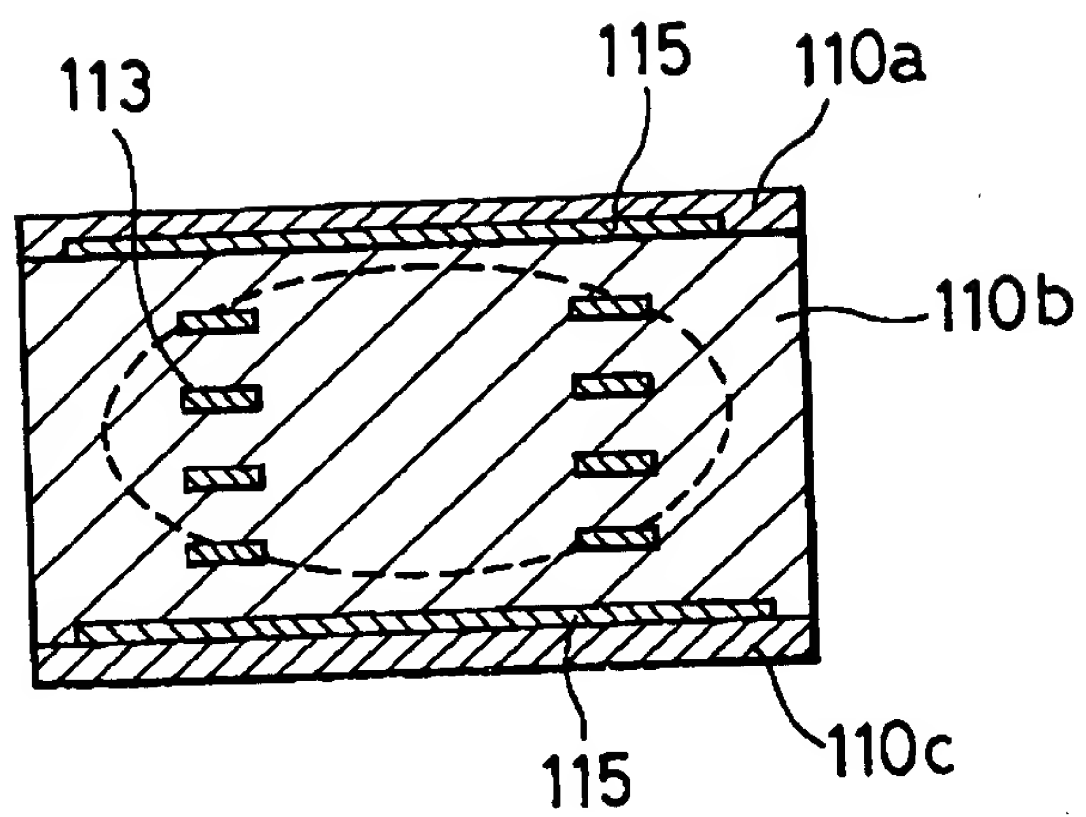
【図 3 2】



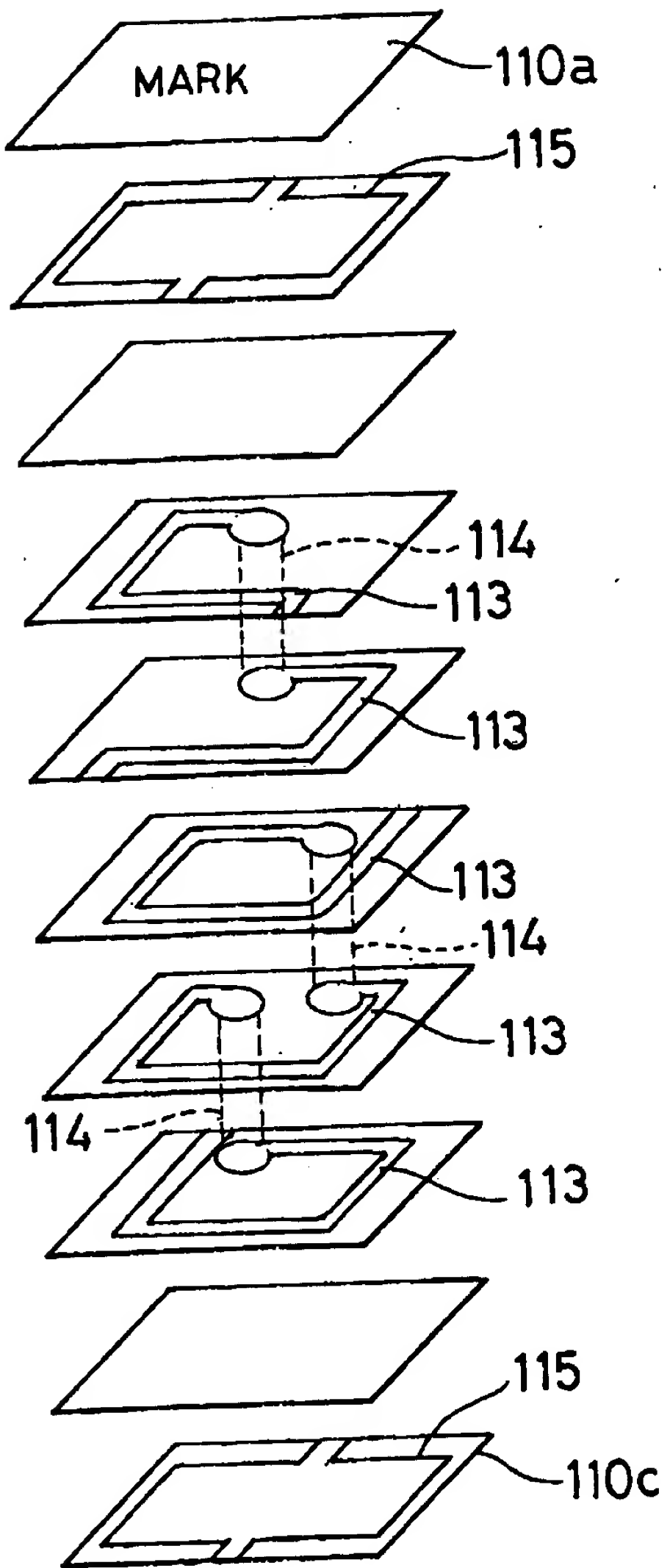
【図 3 3】



【図 3 4】

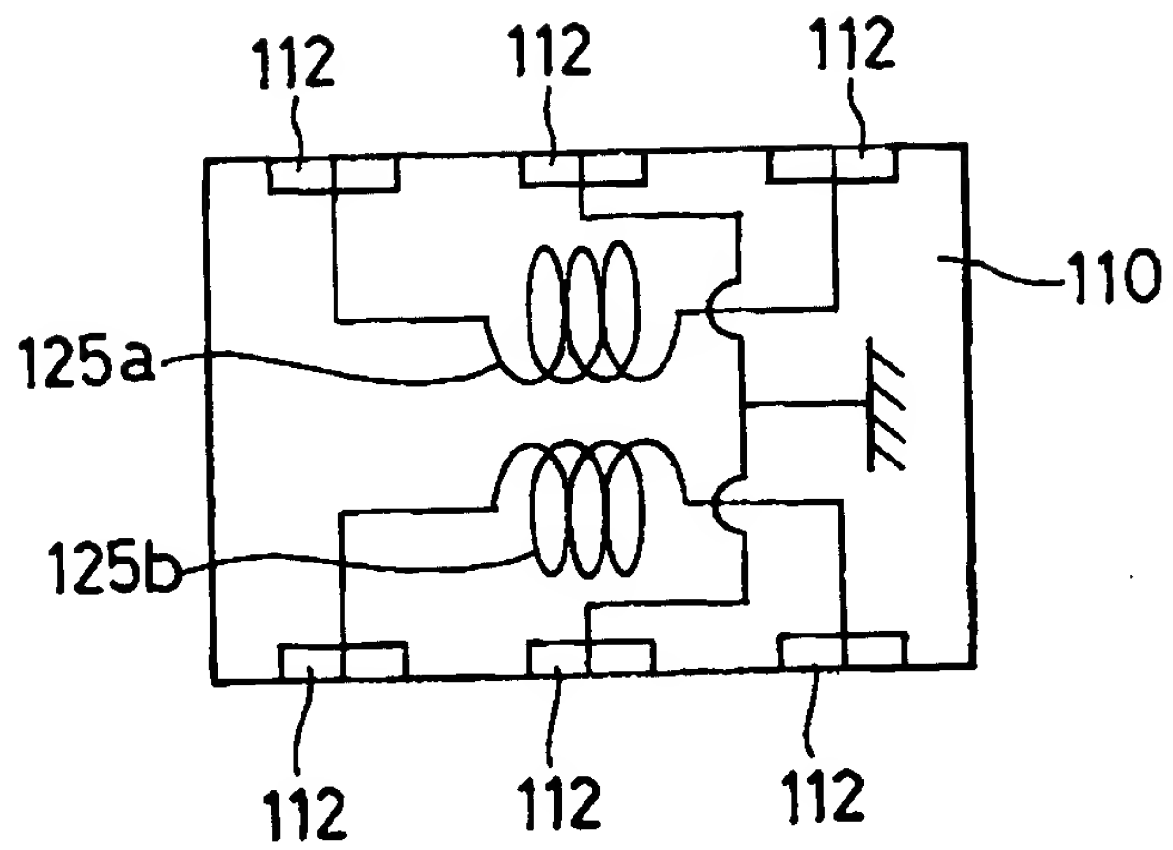


【図 3 5】

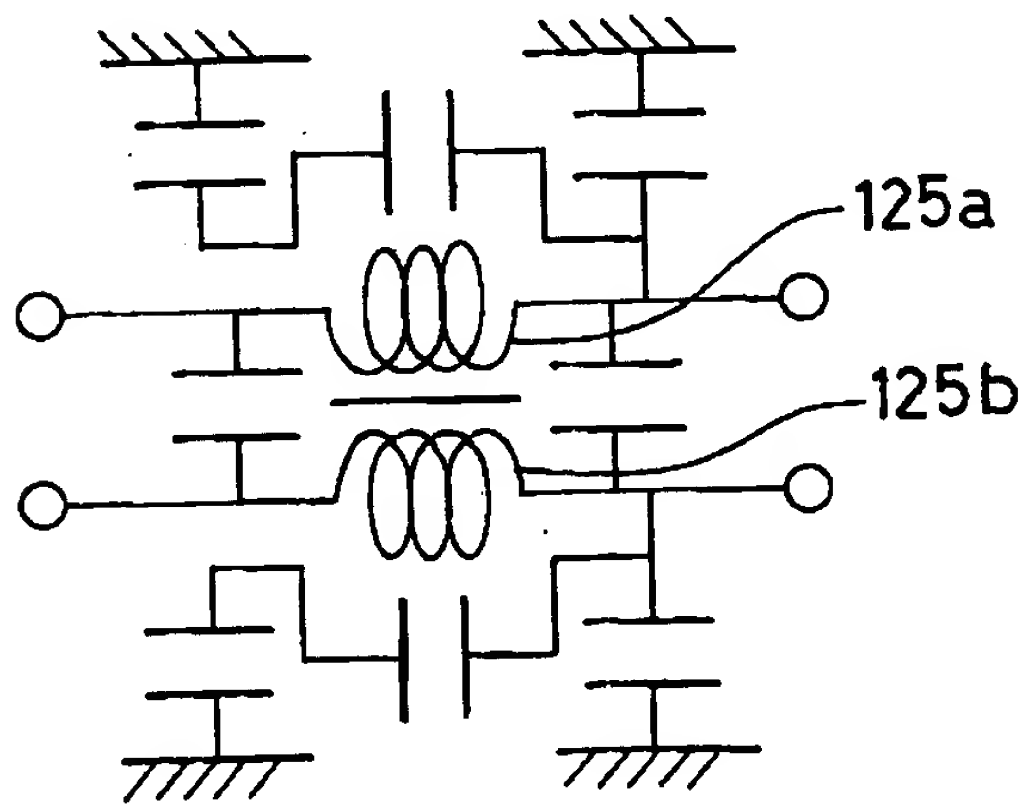




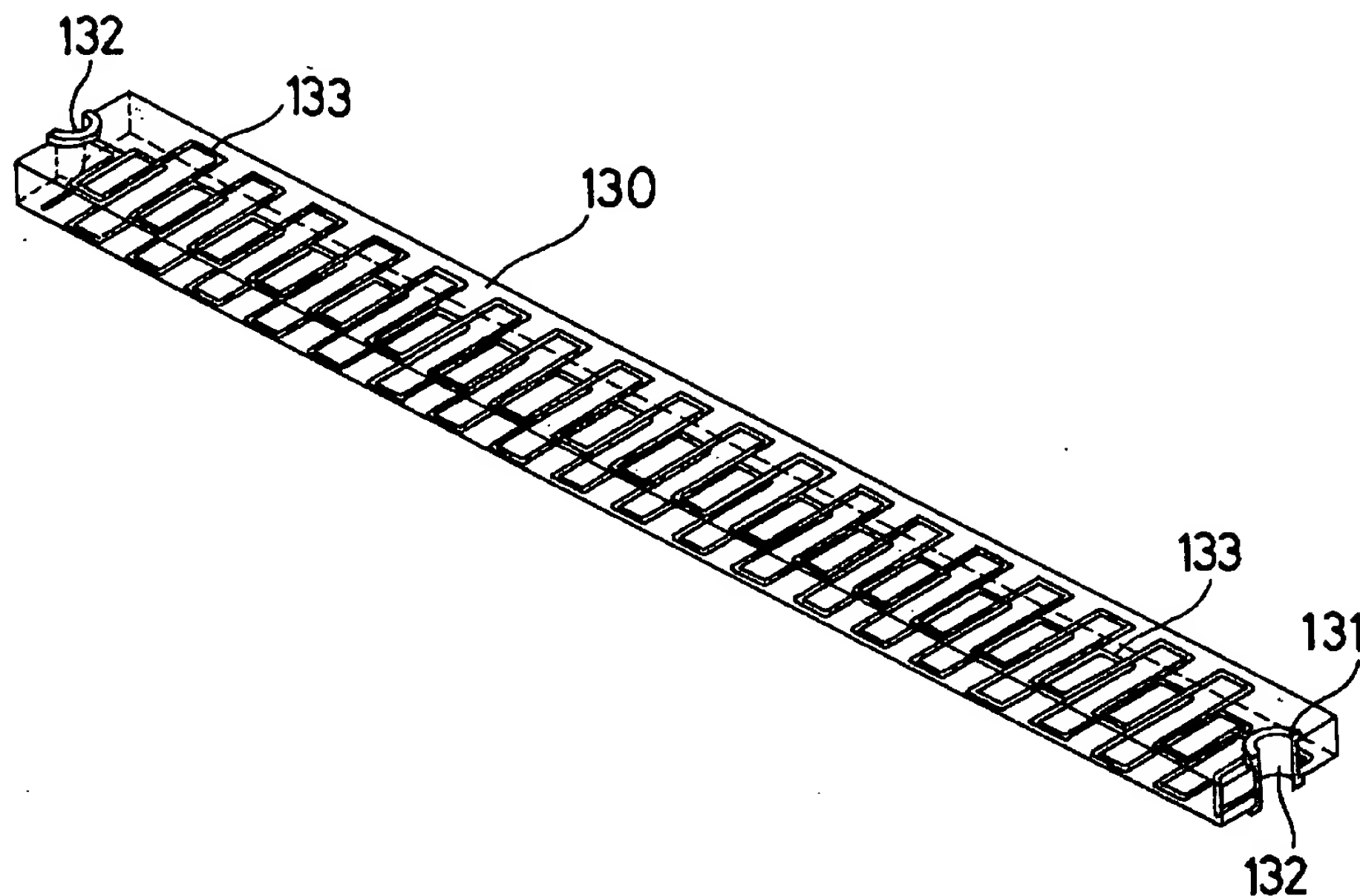
【図 3 6】



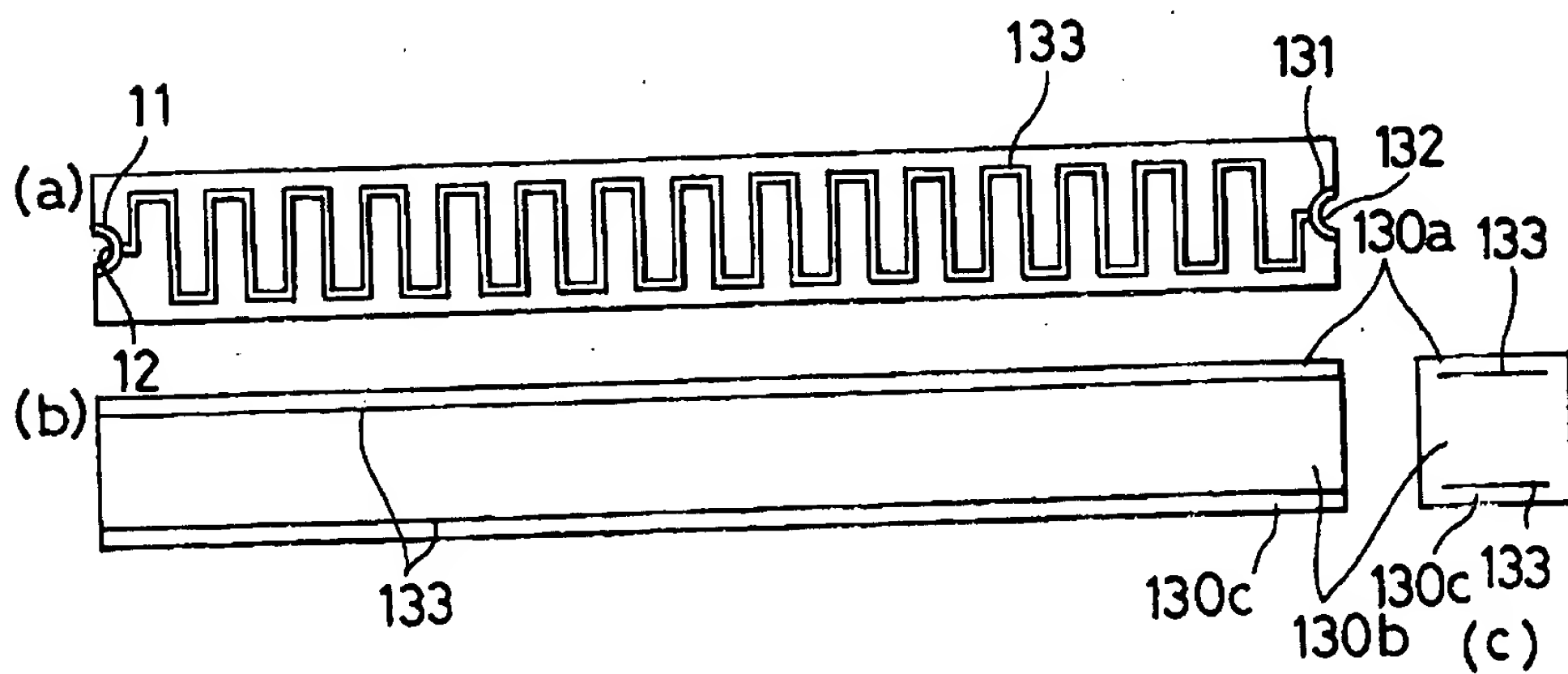
【図 3 7】



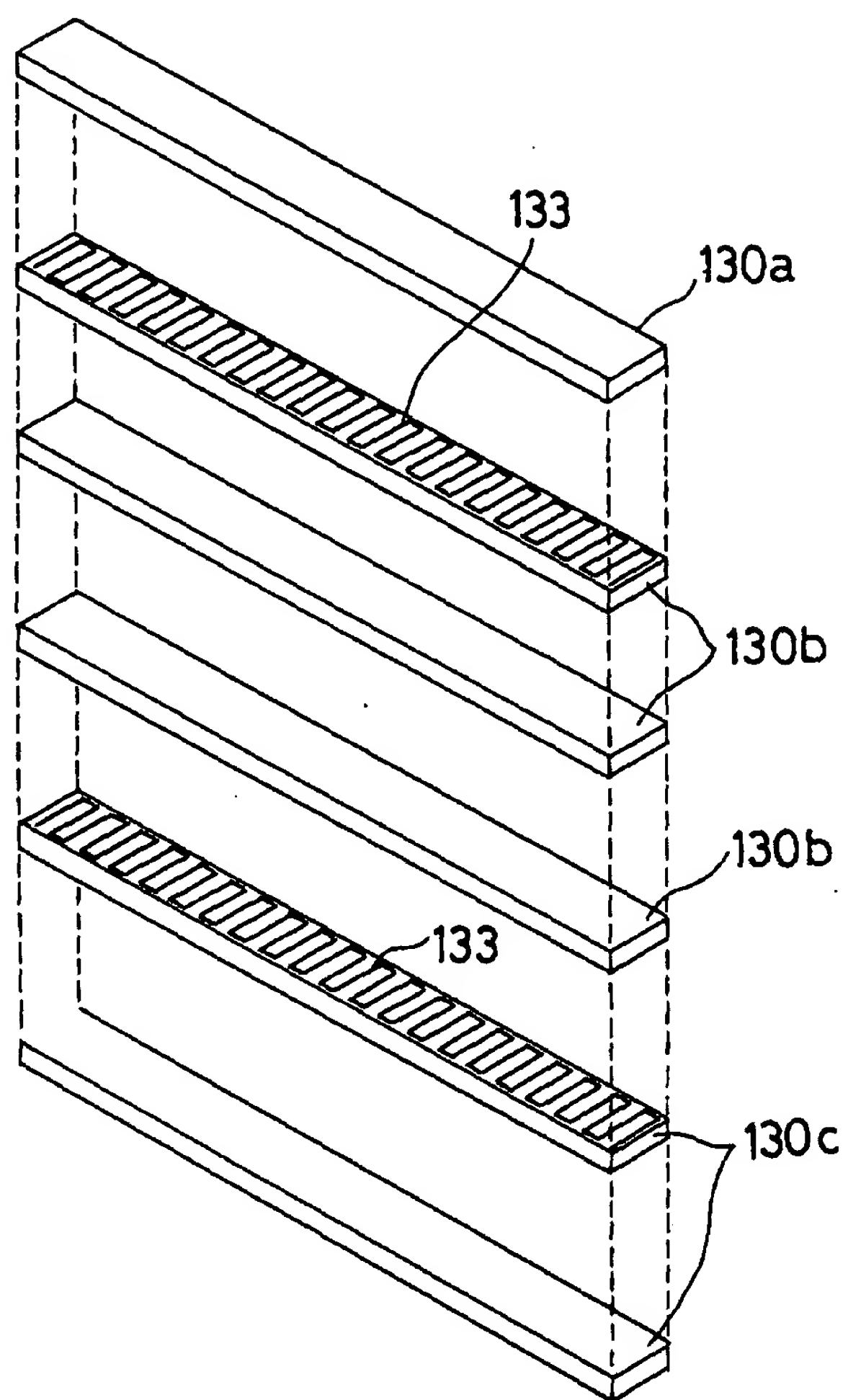
【図 3 8】



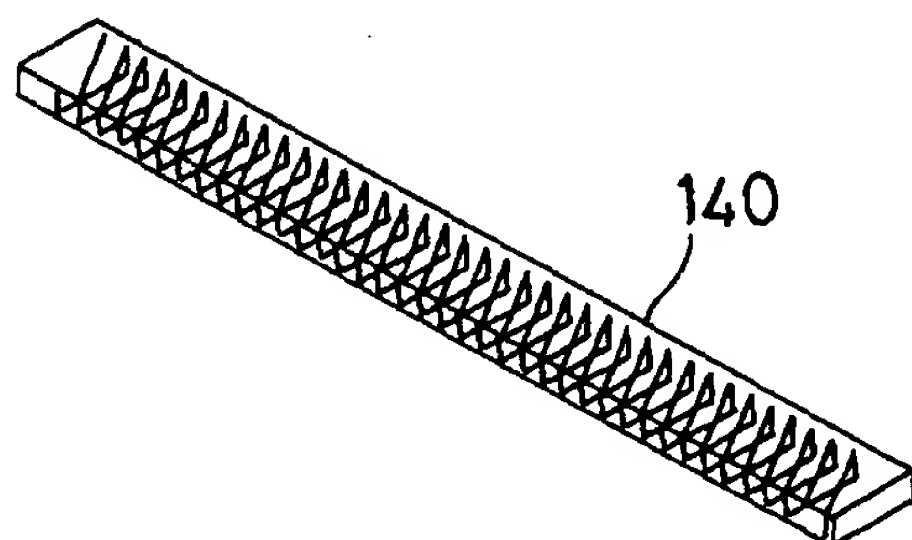
【図 3 9】



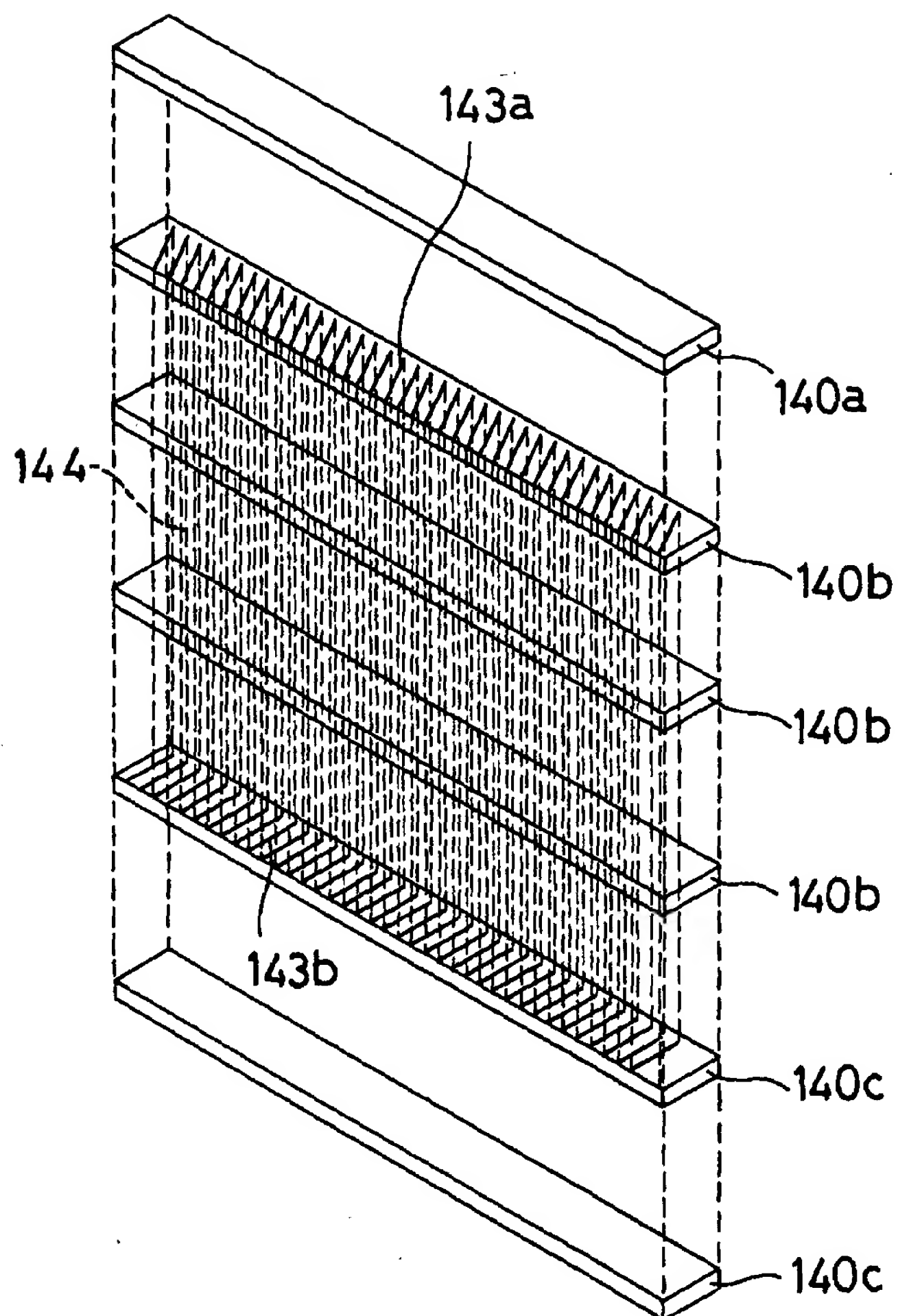
【図 4 0】



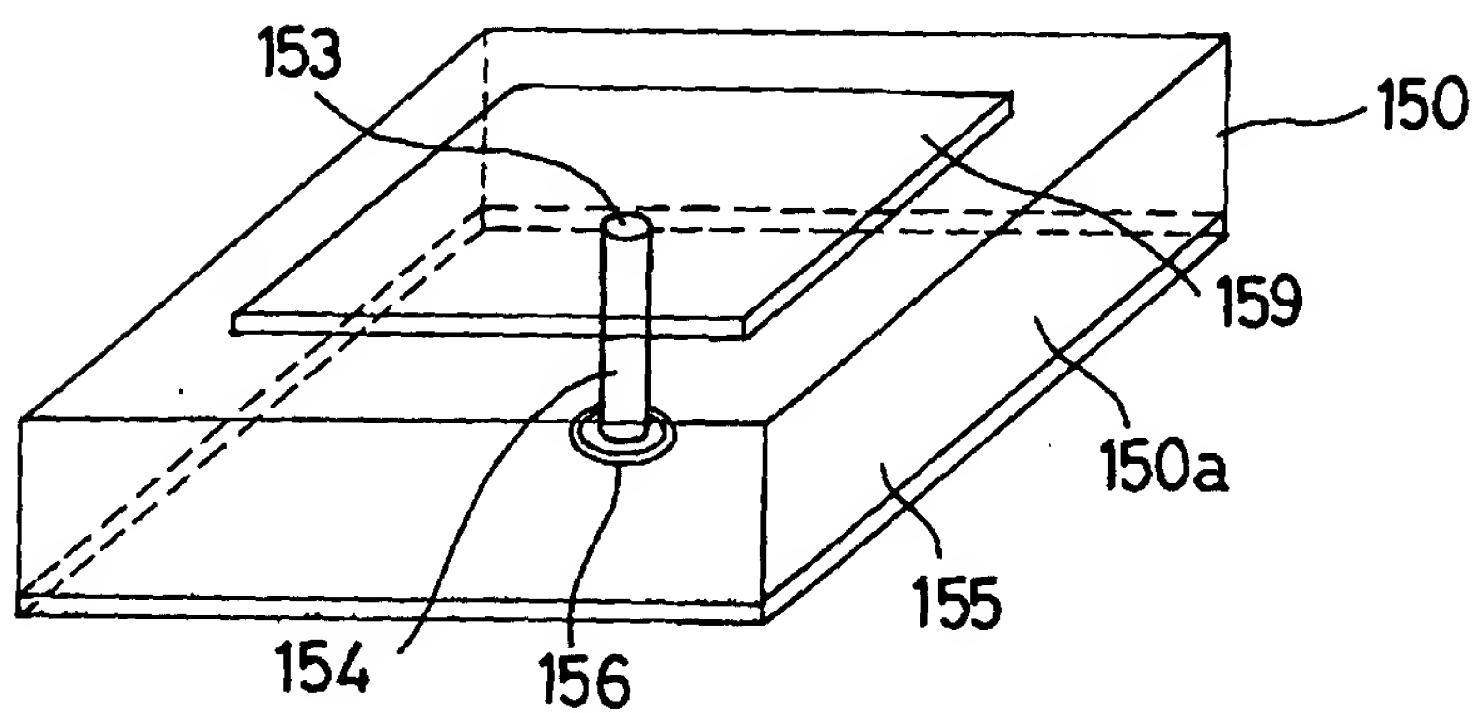
【図 4 1】



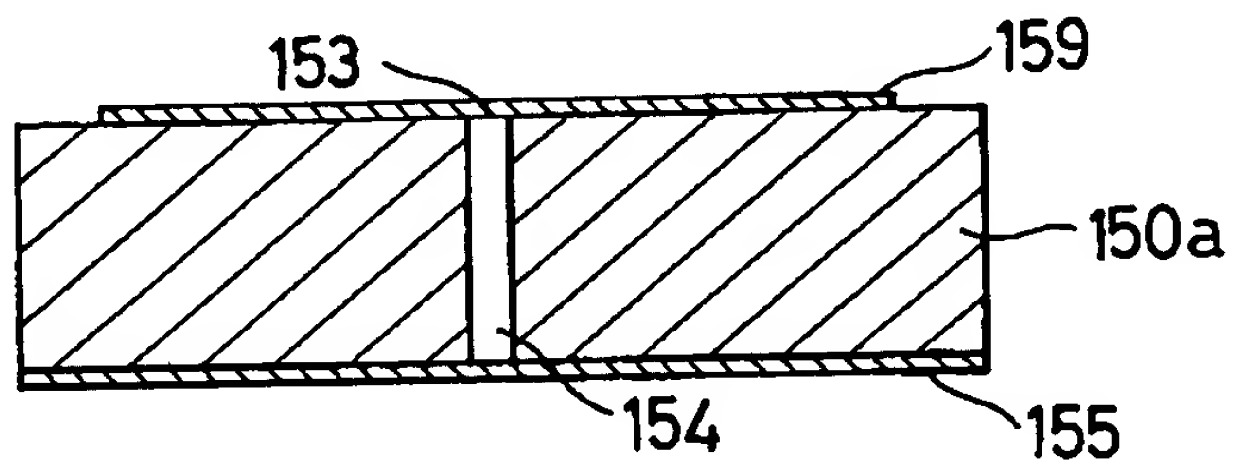
【図 4 2】



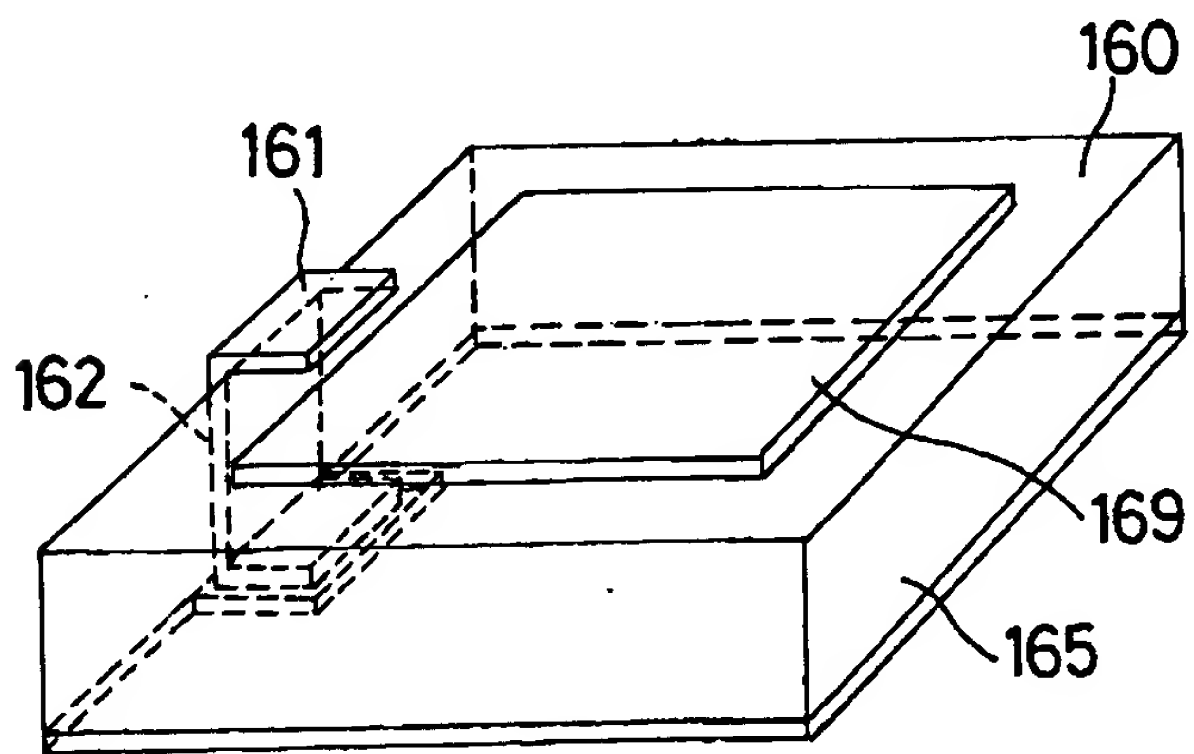
【図 4 3】



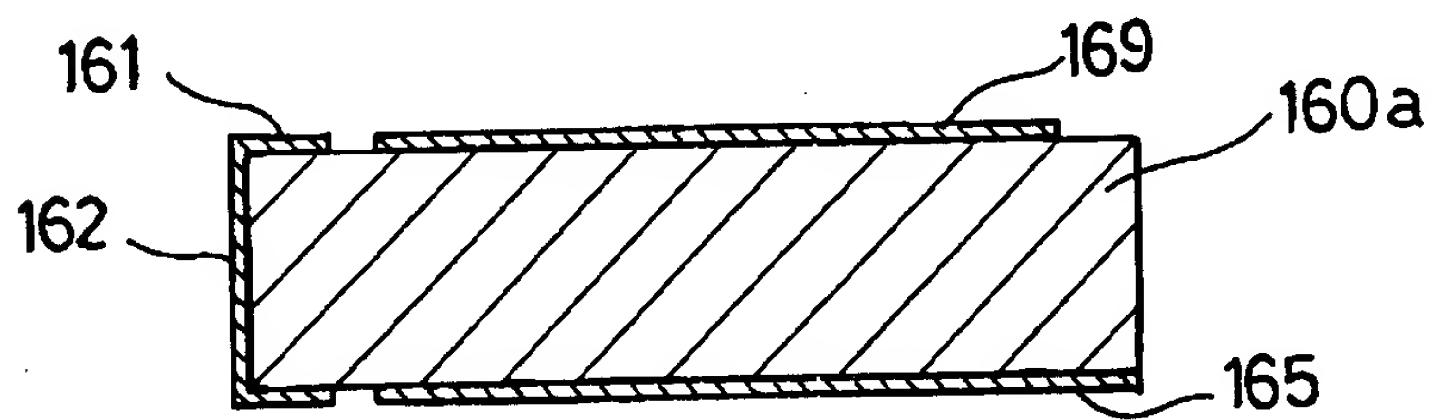
【図 4 4】



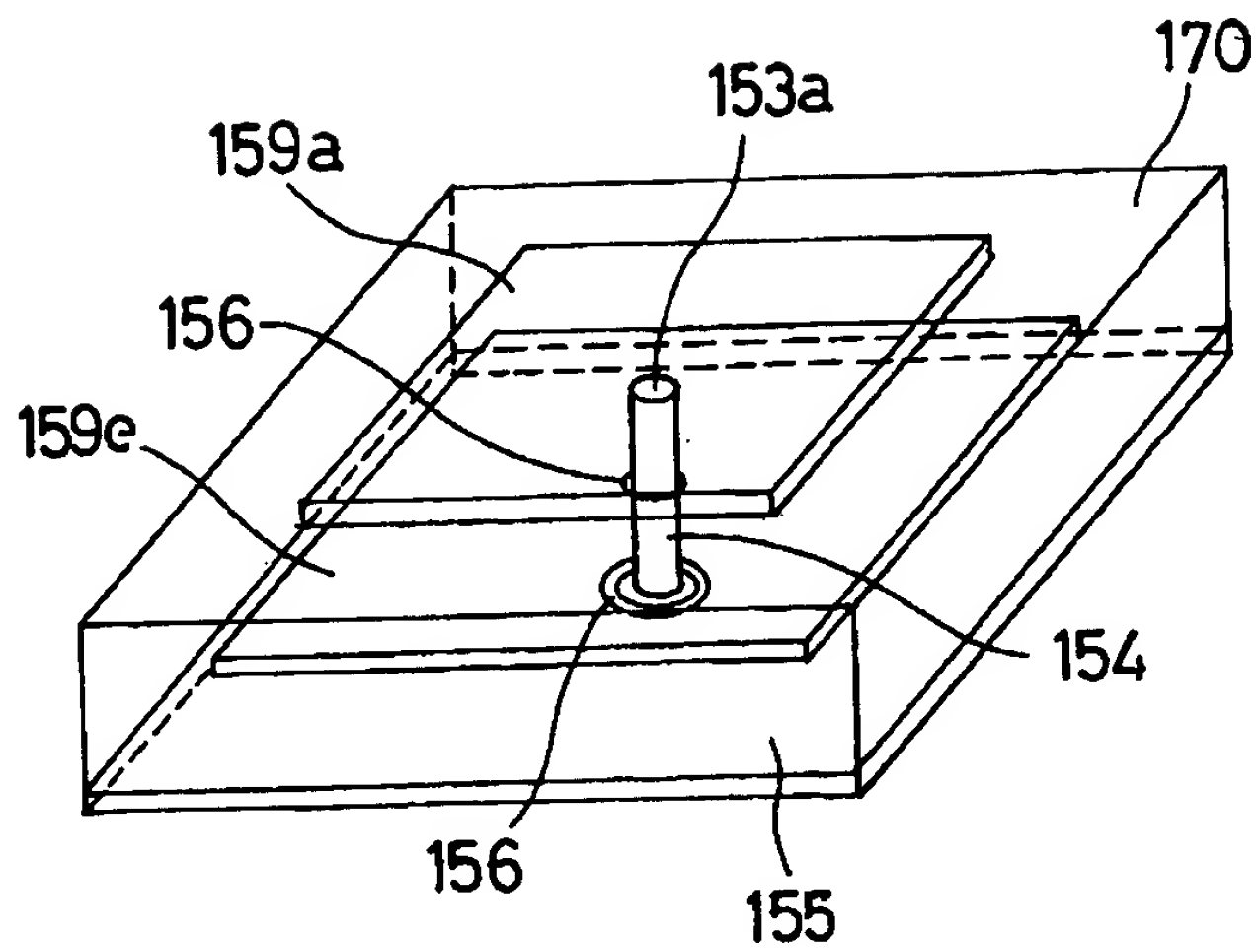
【図 4 5】



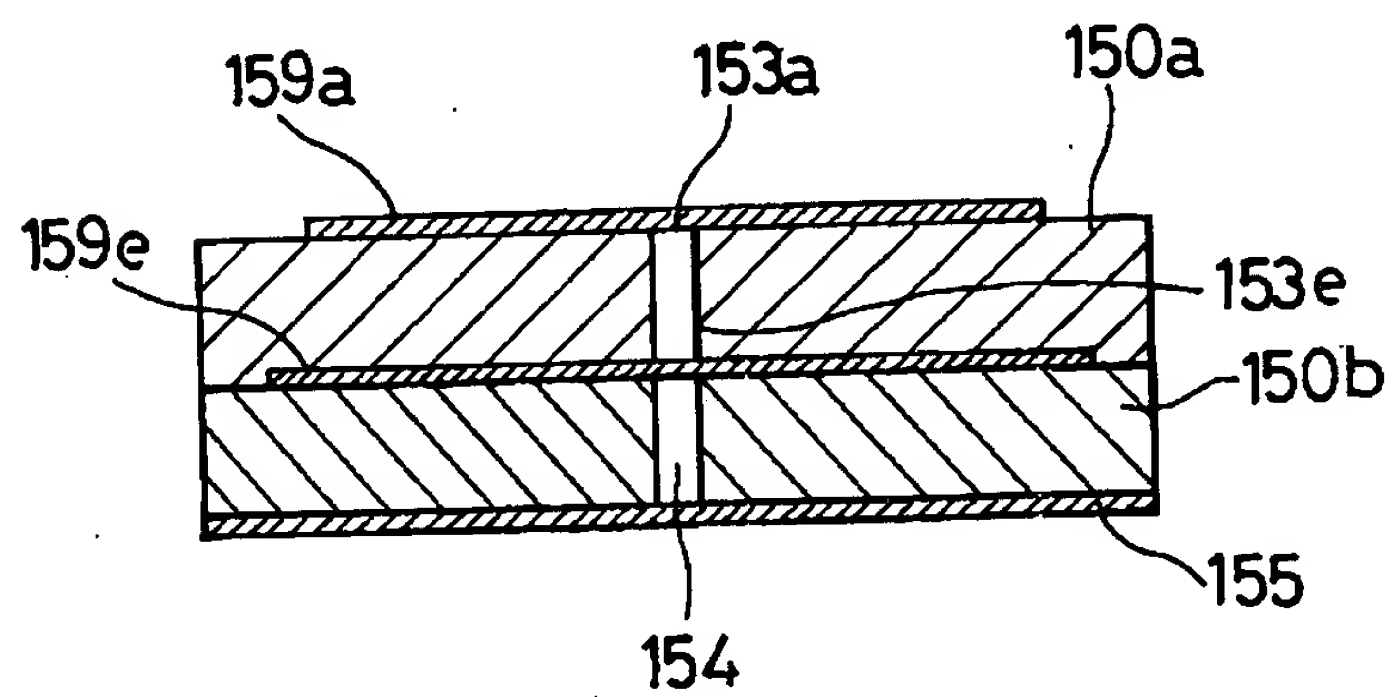
【図 4 6】



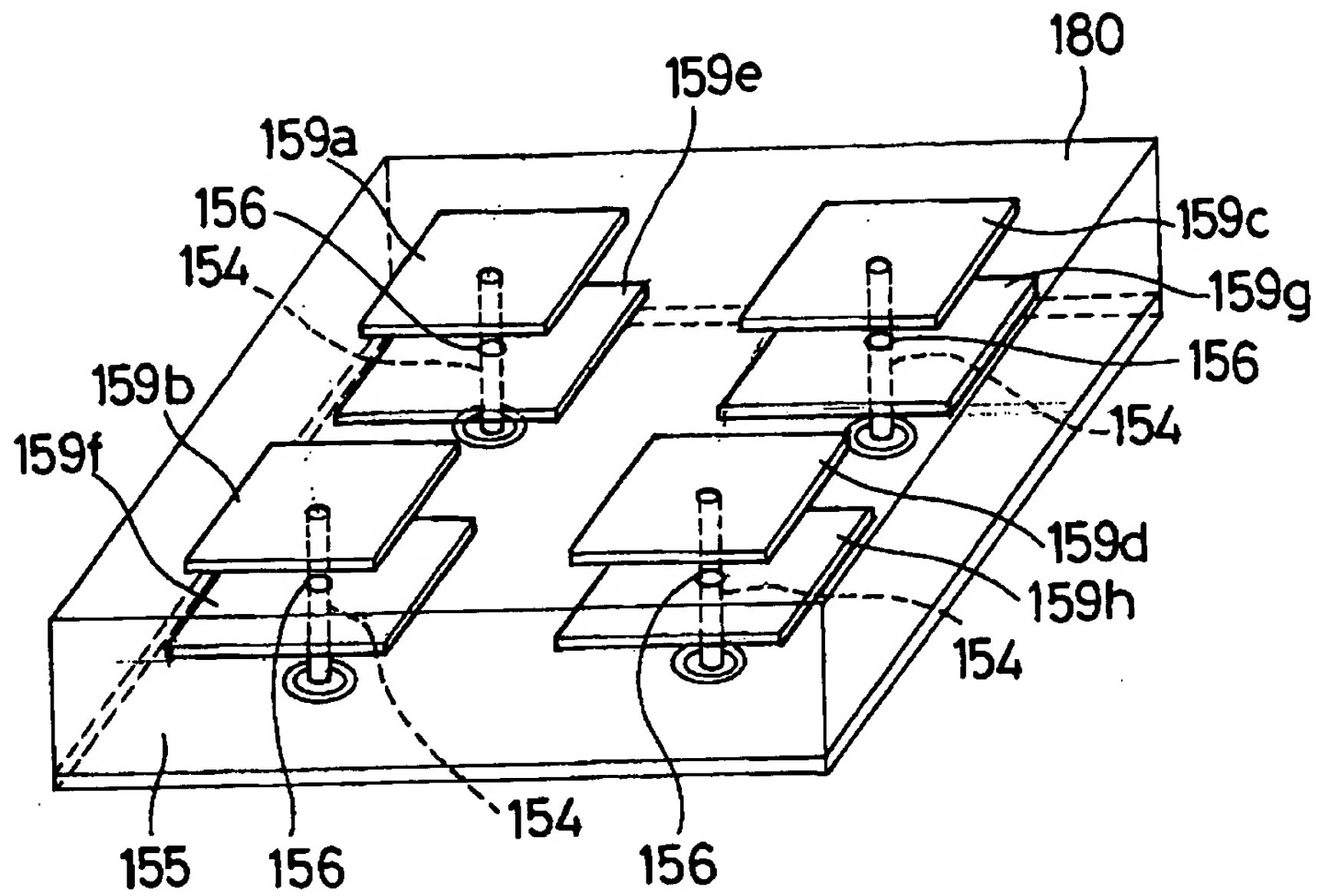
【図 4 7】



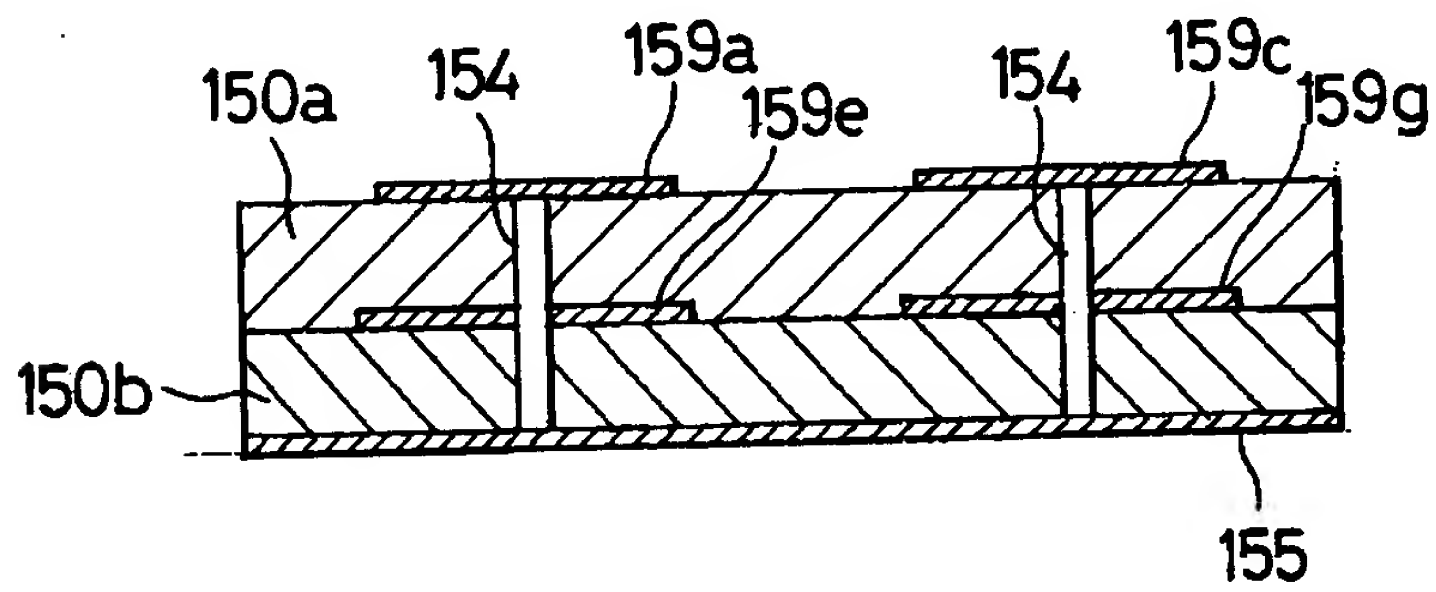
【図 4 8】



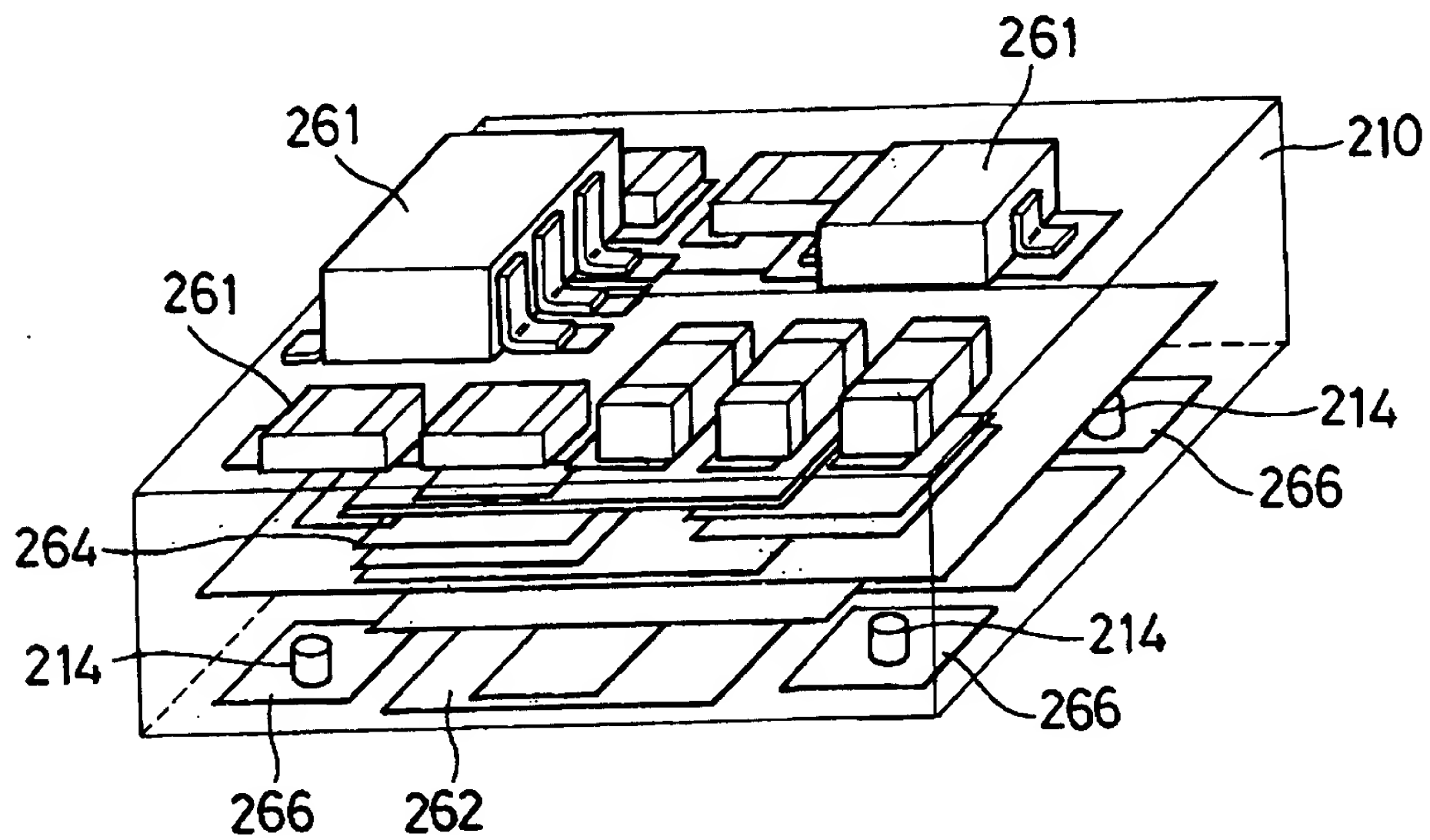
【図 4 9】



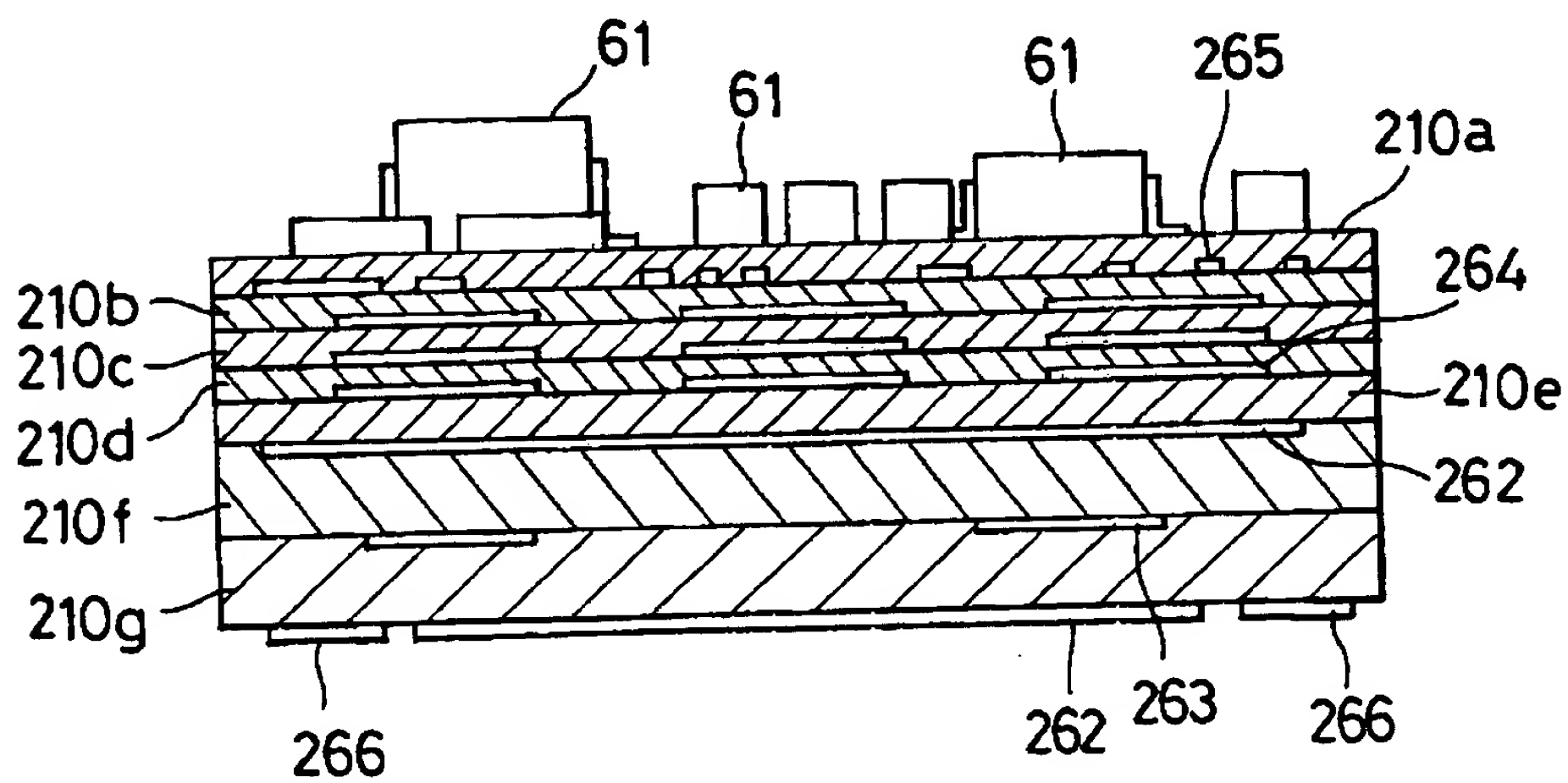
【図 5 0】



【図 5 1】

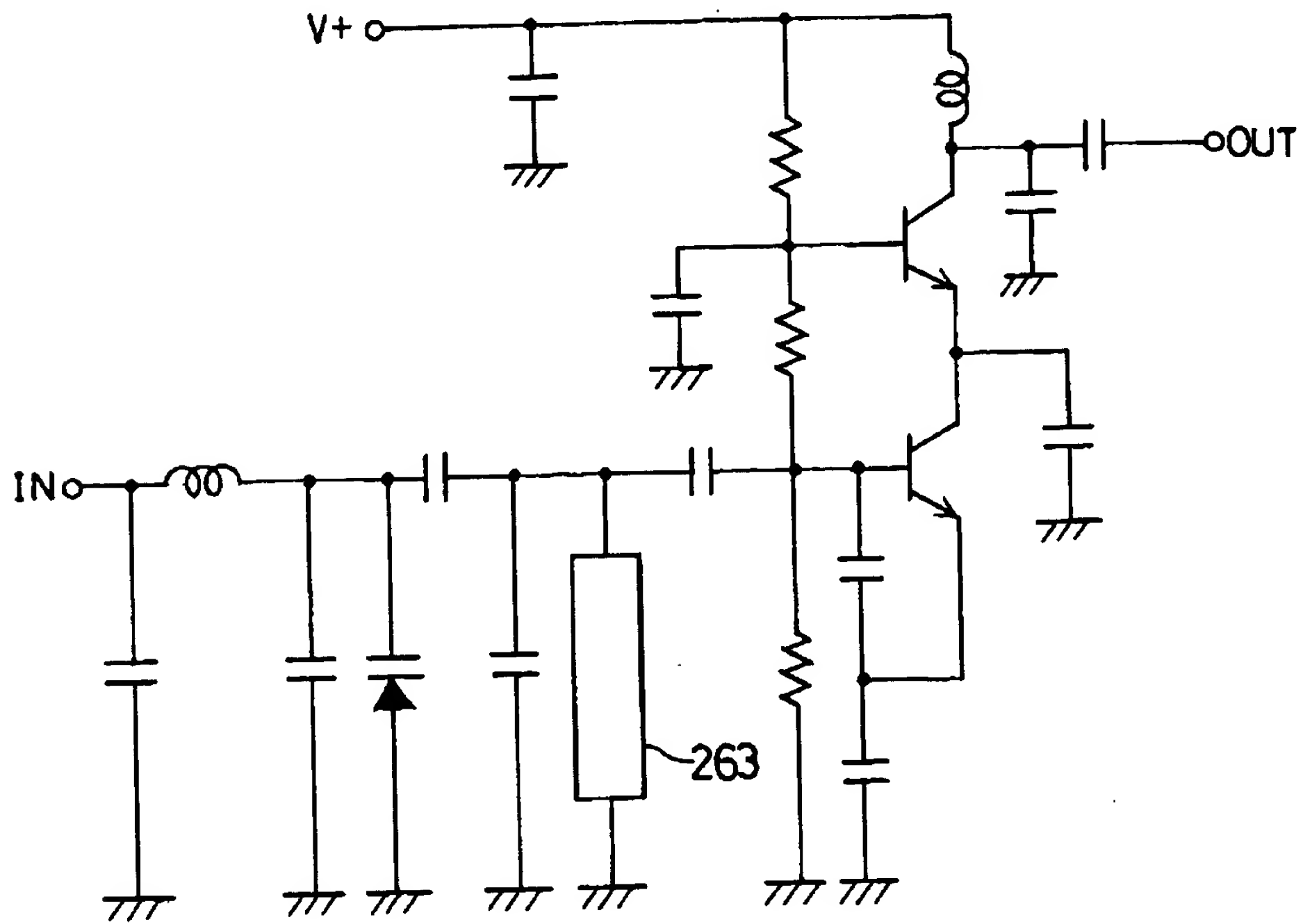


【図 5 2】

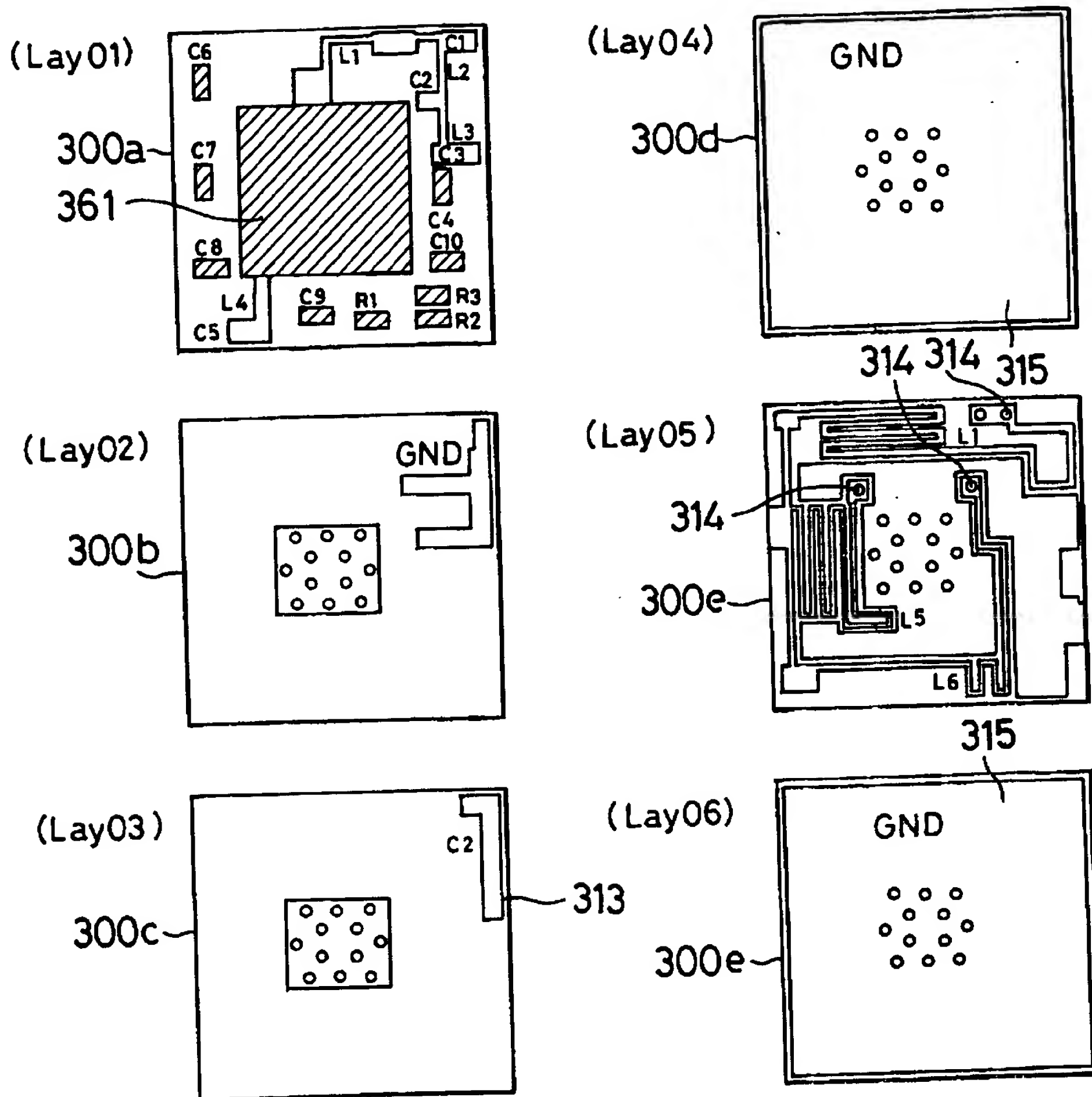




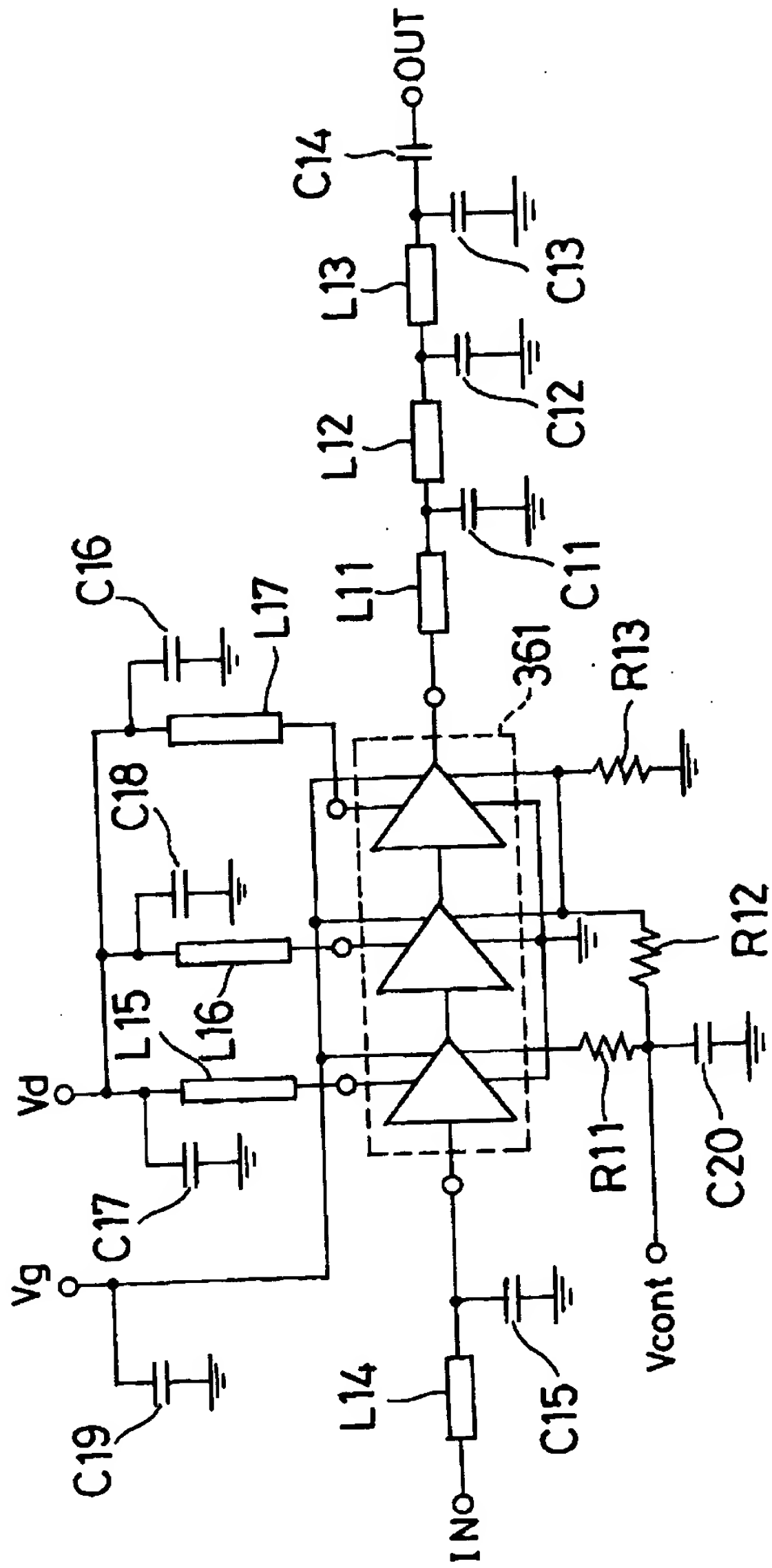
【図 5 3】



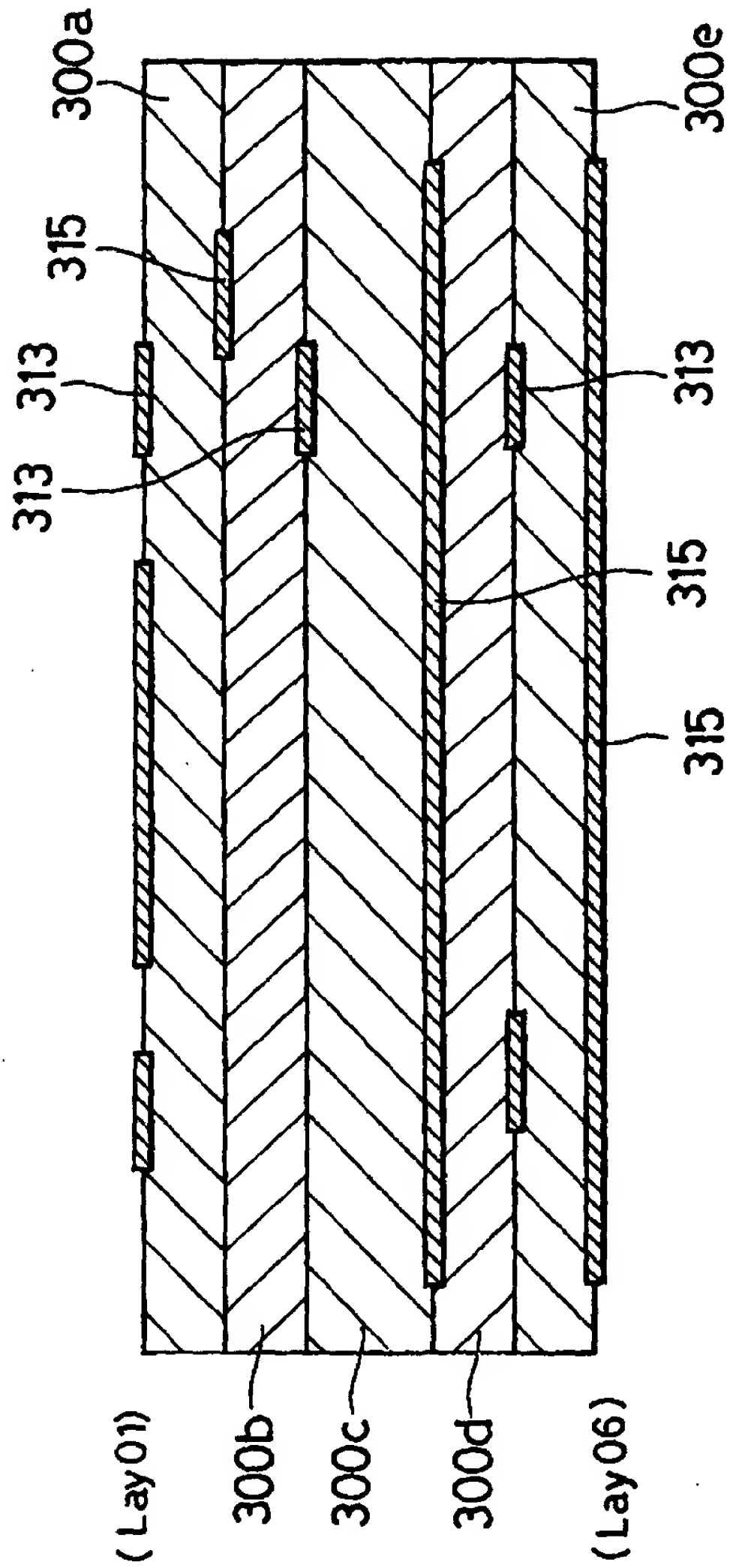
【図 5 4】



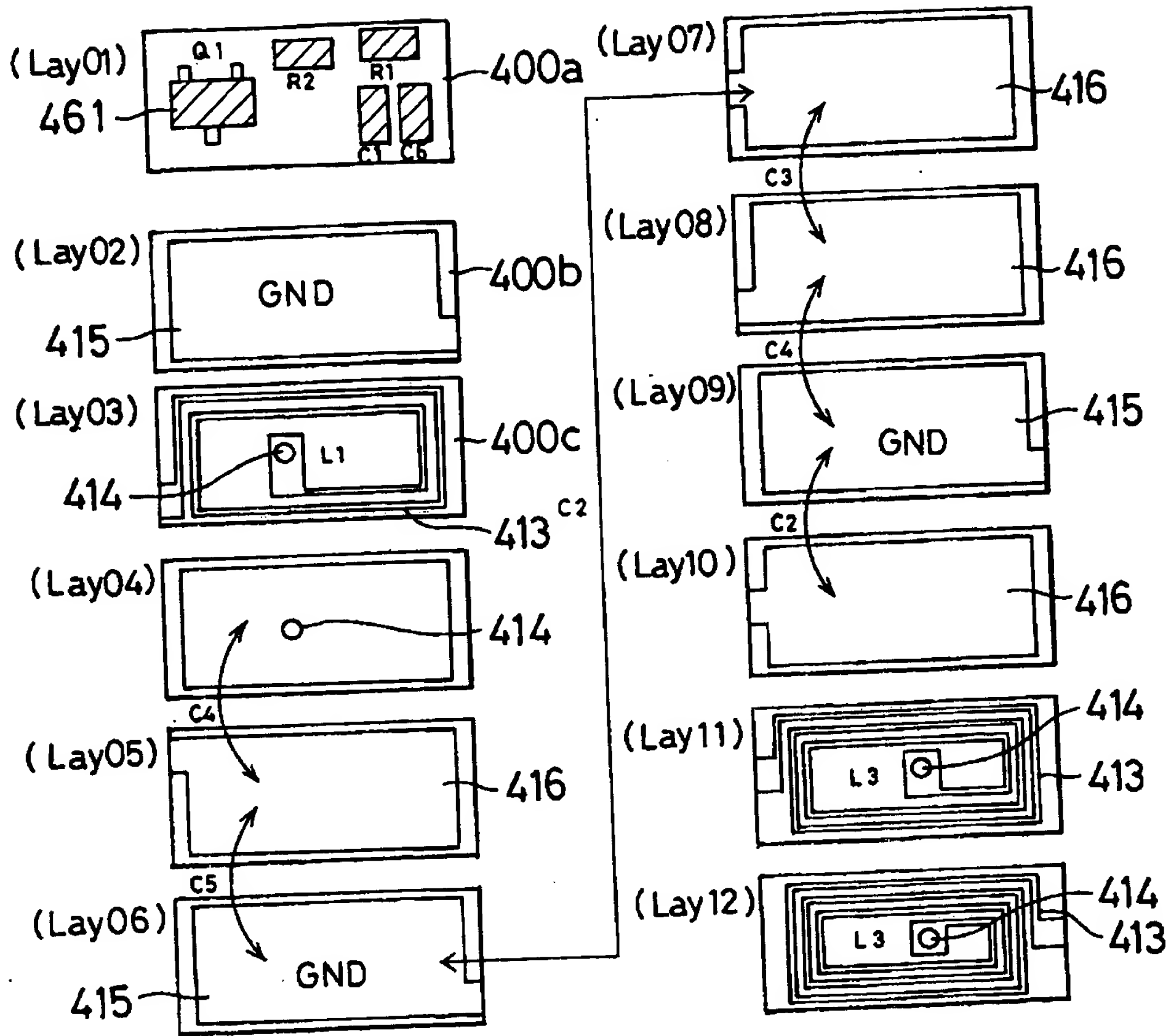
【図 5 5】



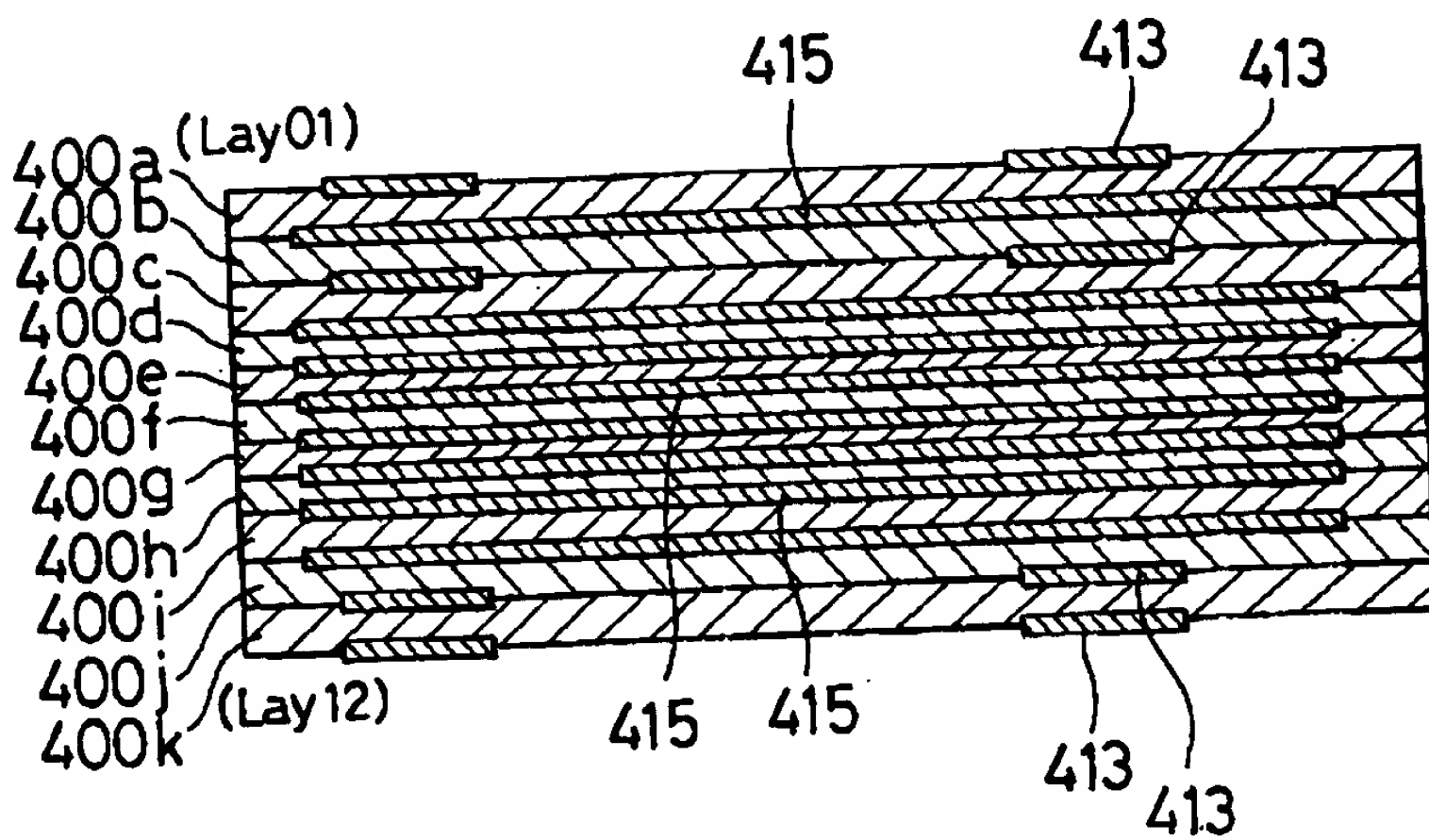
【図 5 6】



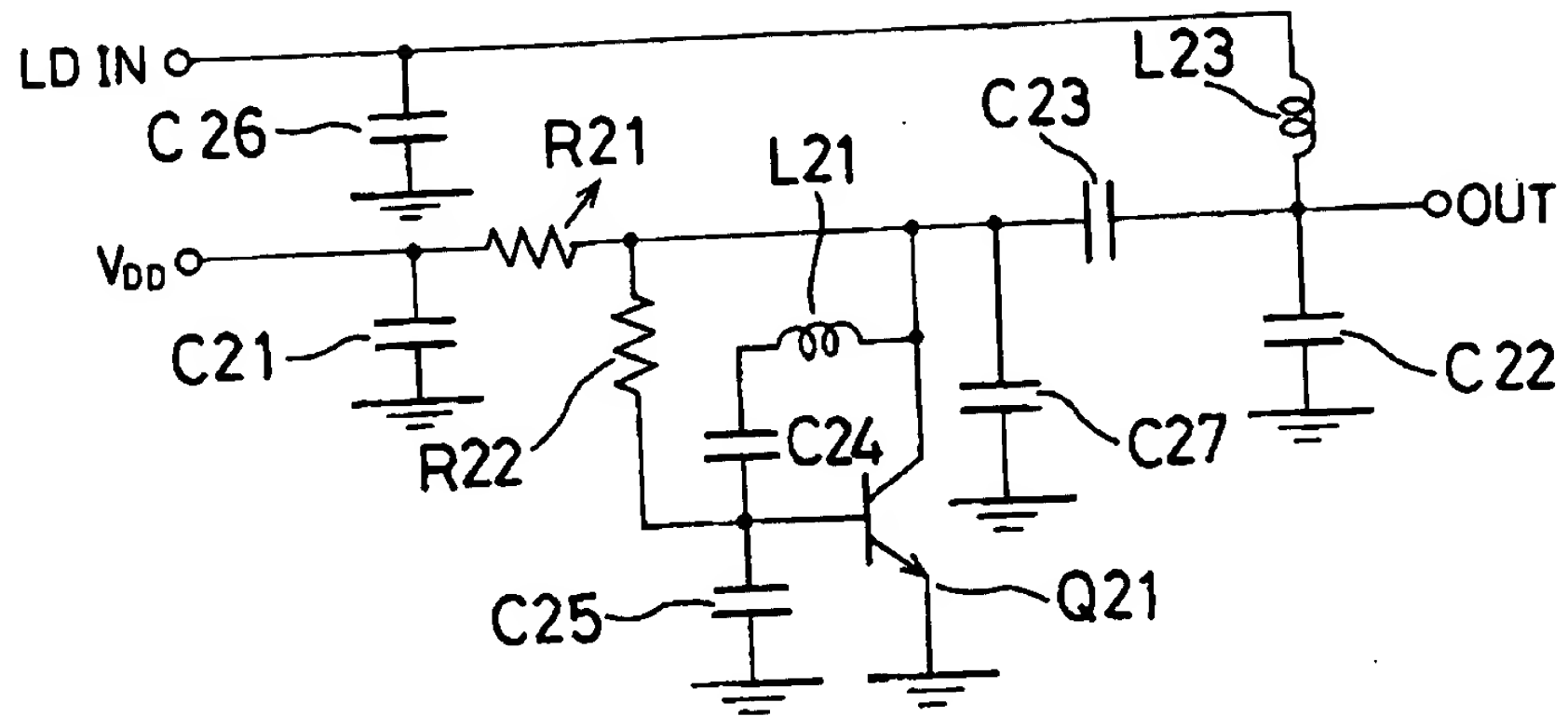
【図 5 7】



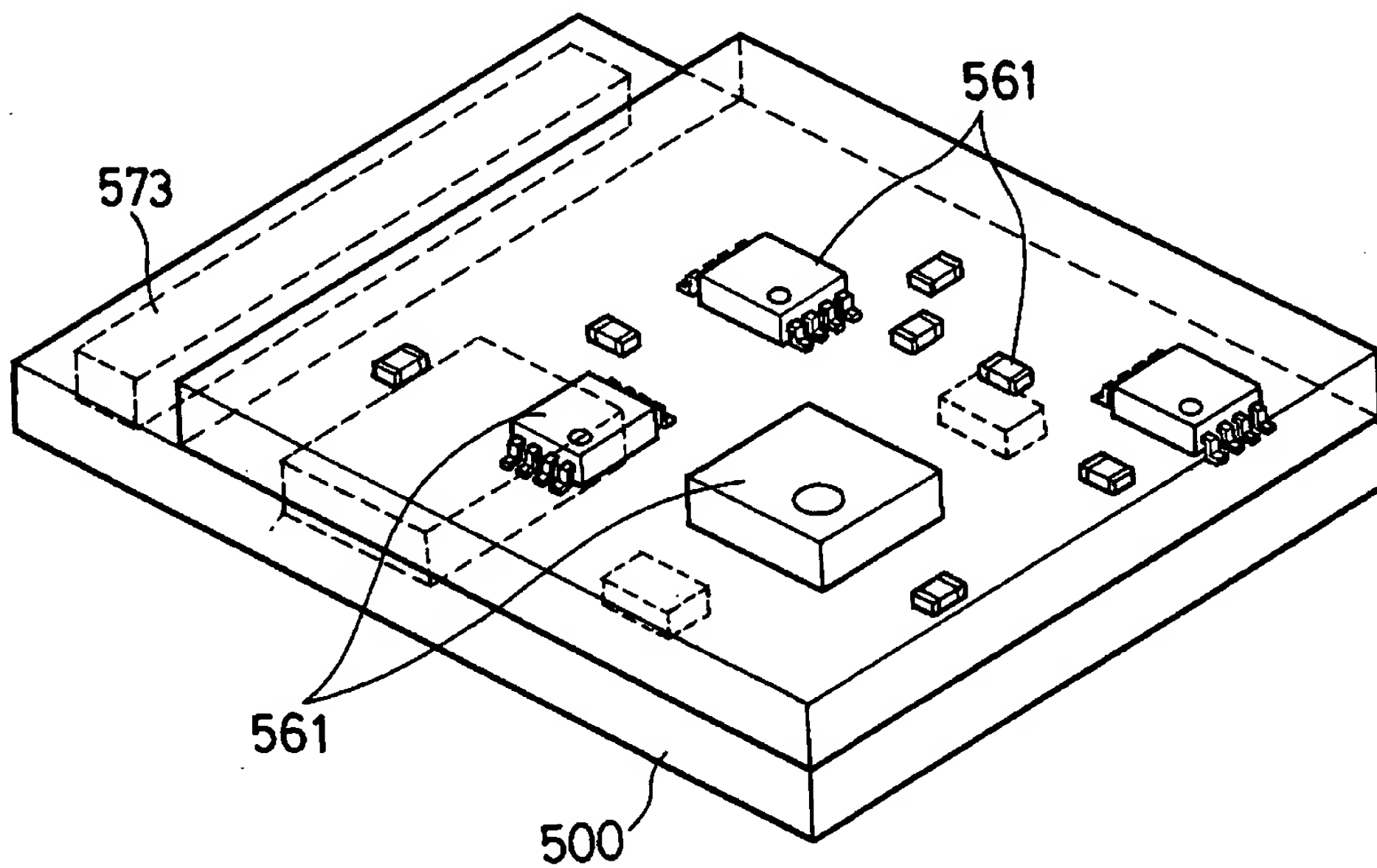
【図 5 8】



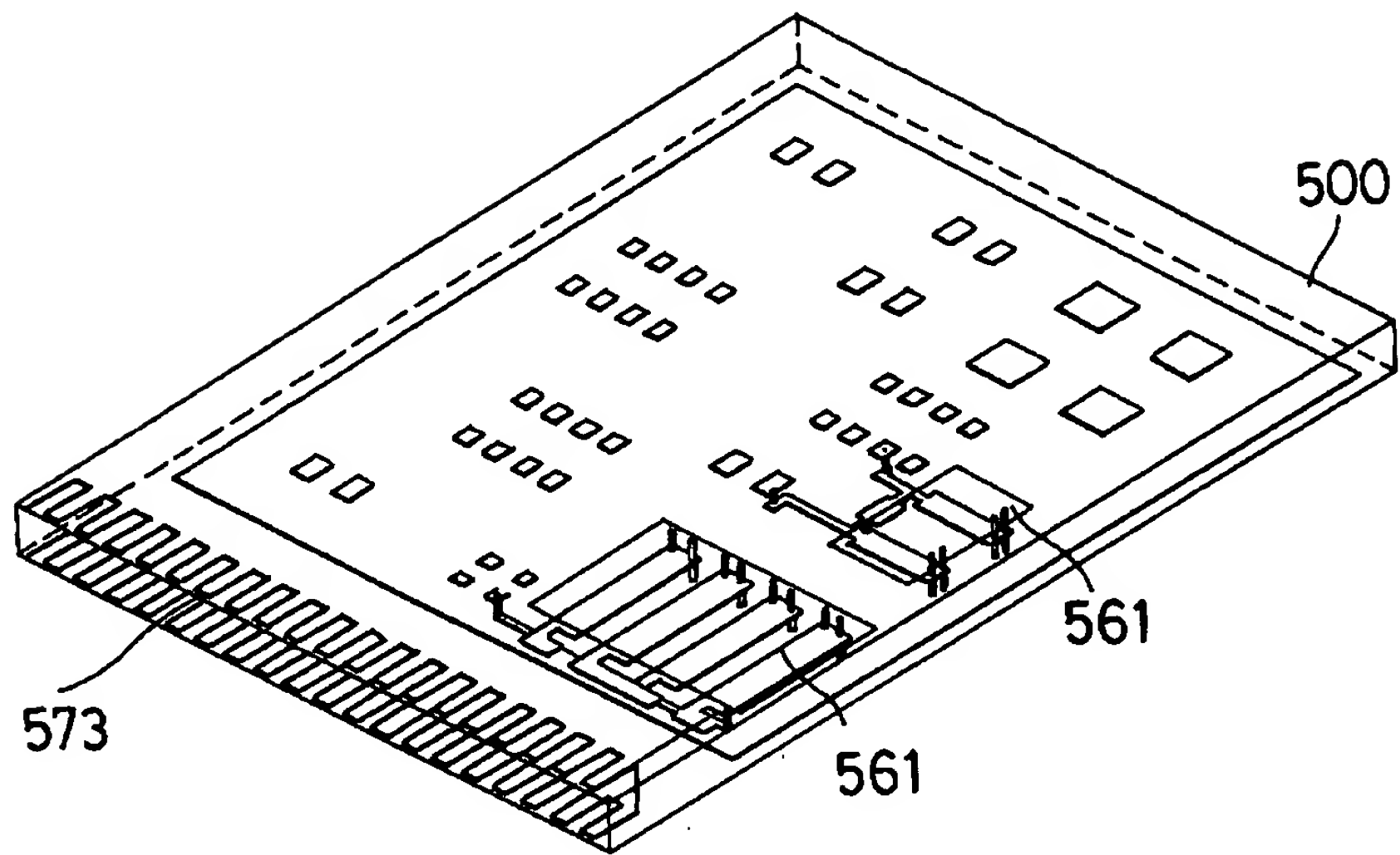
【図 5 9】



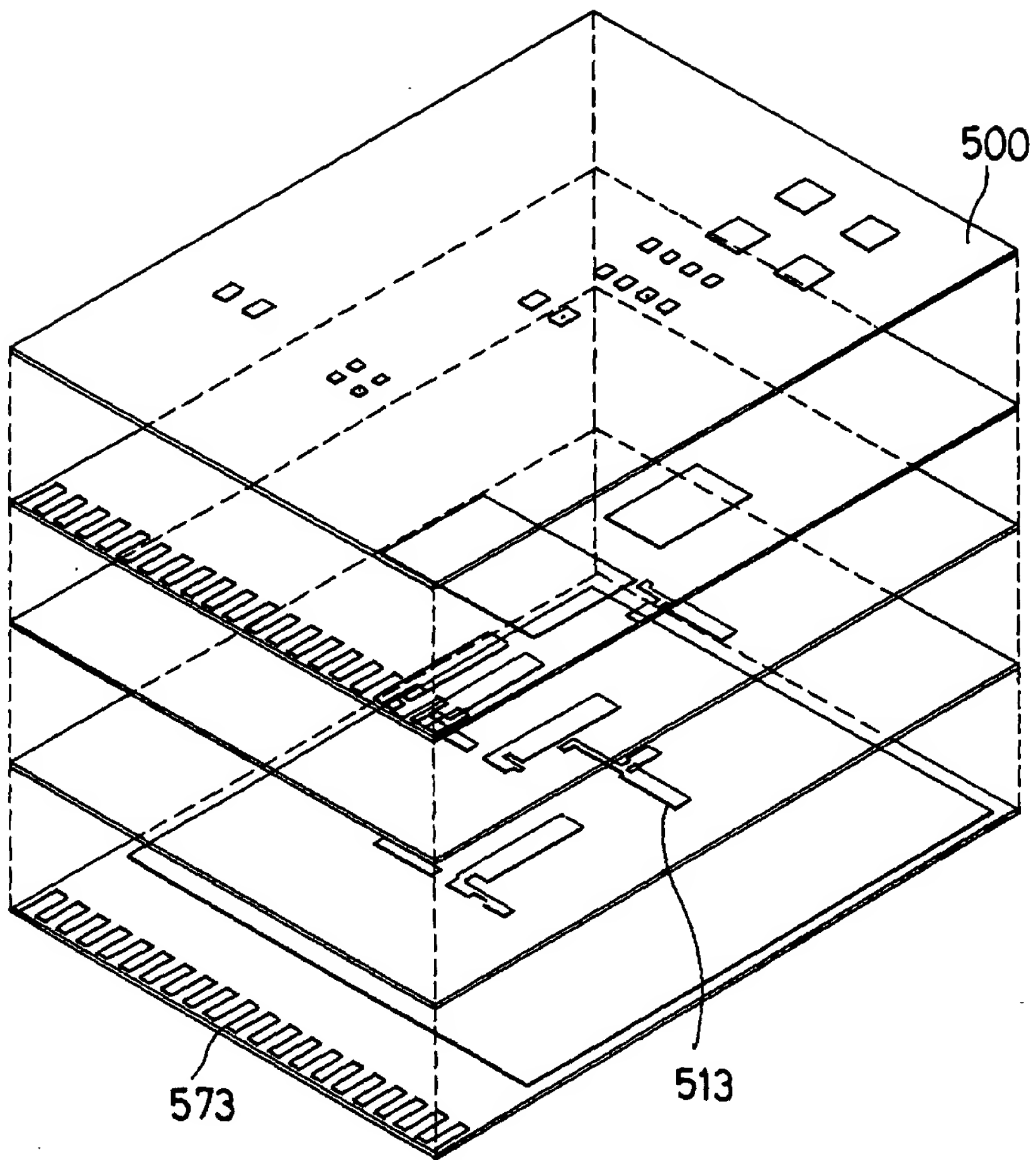
【図 6 0】



【図 6 1】

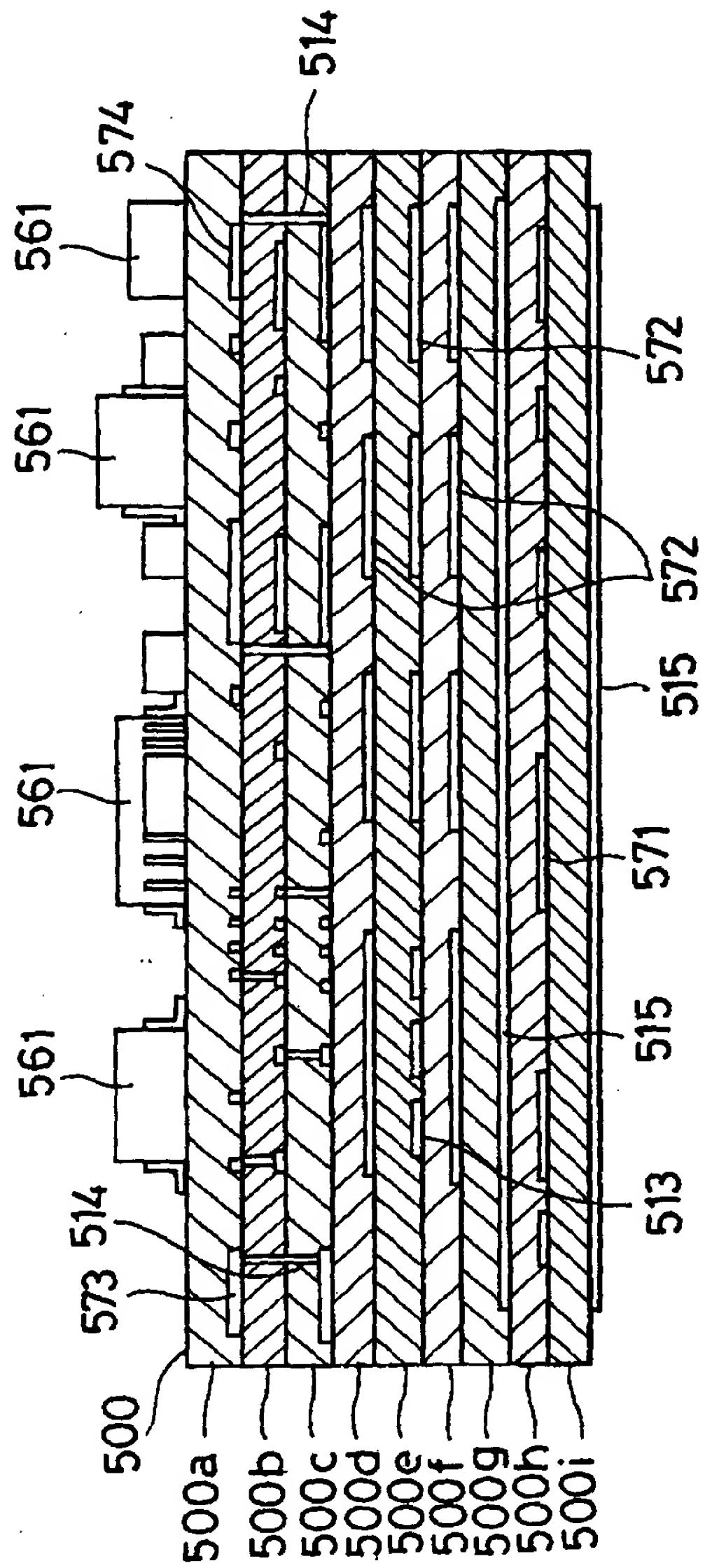


【図 6 2】

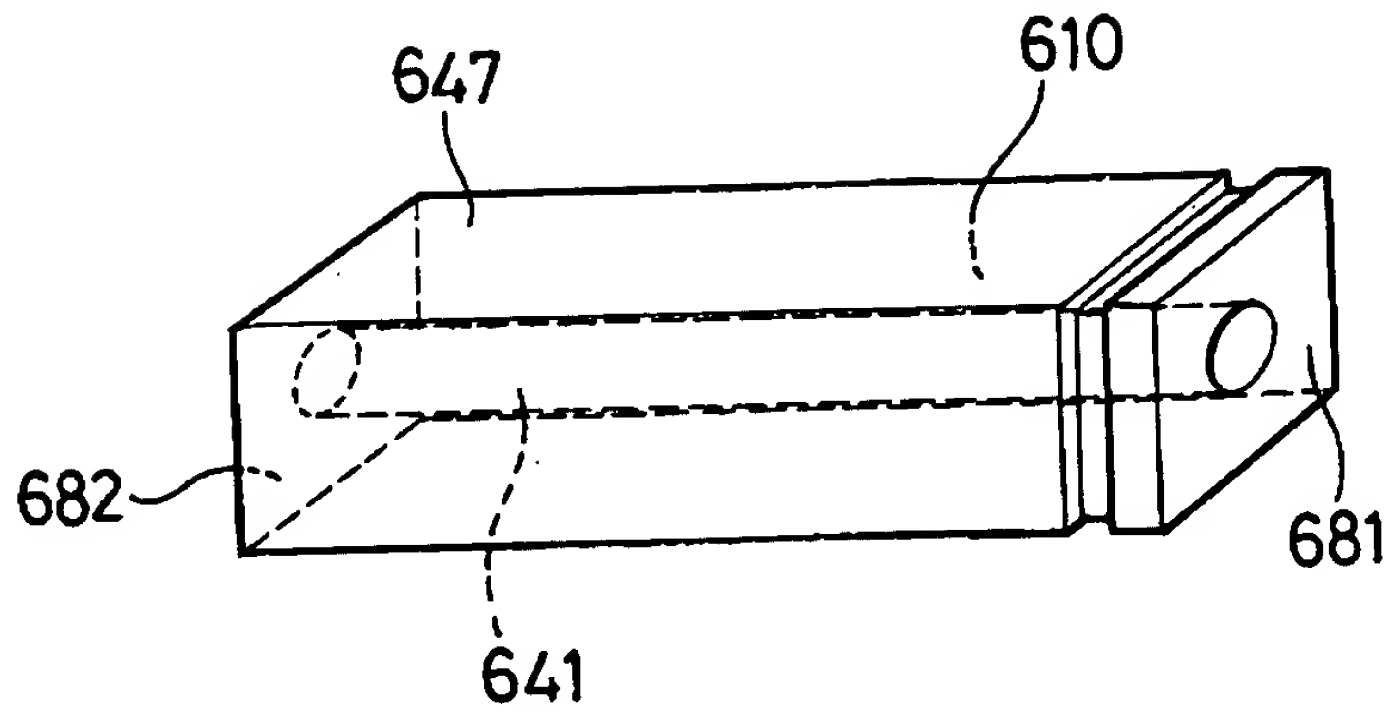




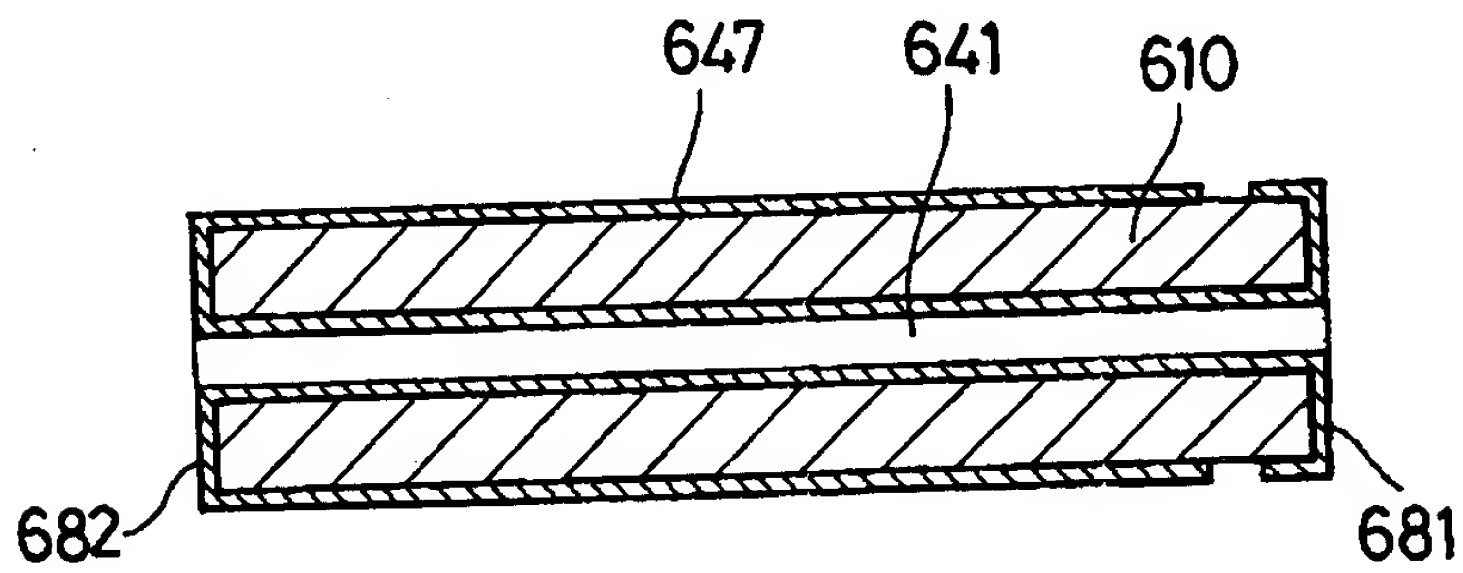
【図 6 3】



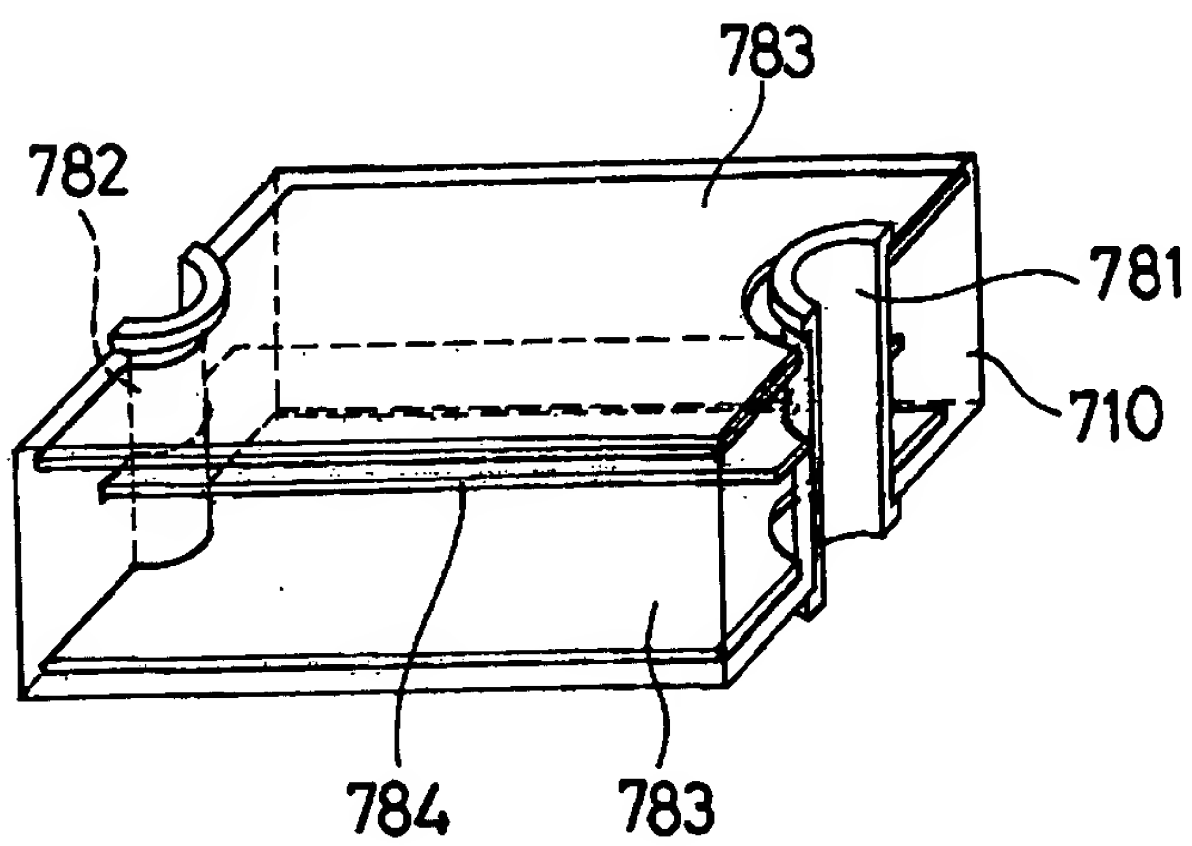
【図 6 4】



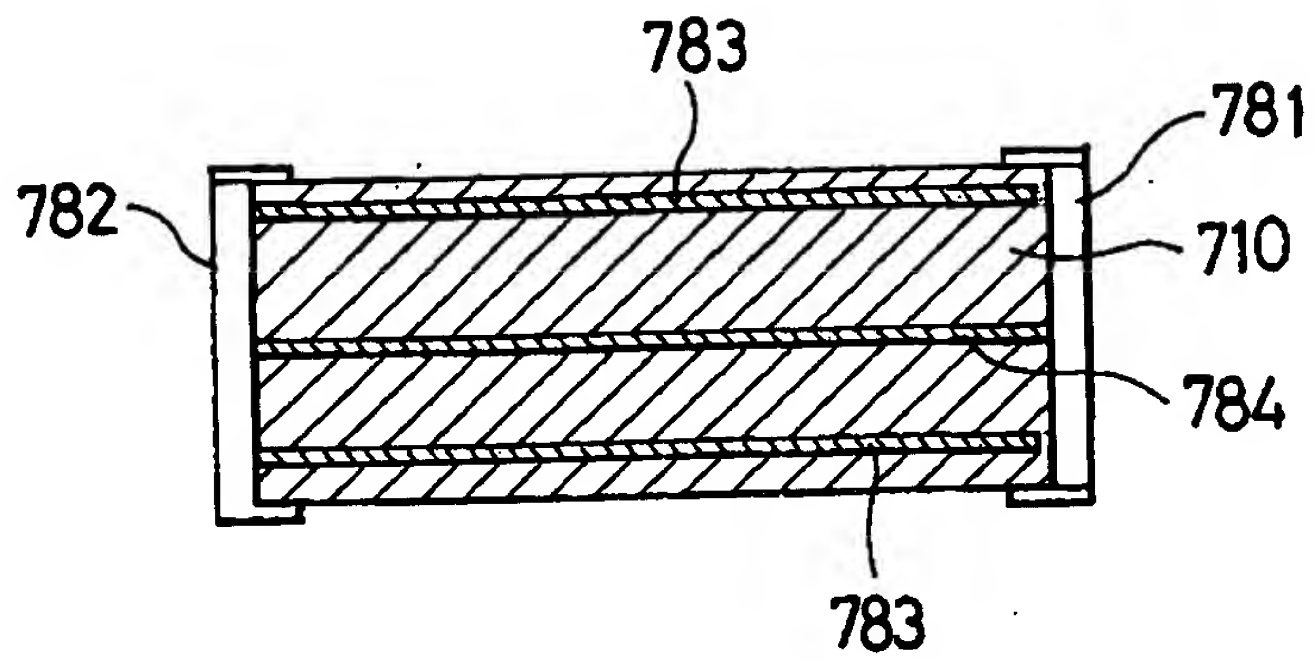
【図 6 5】



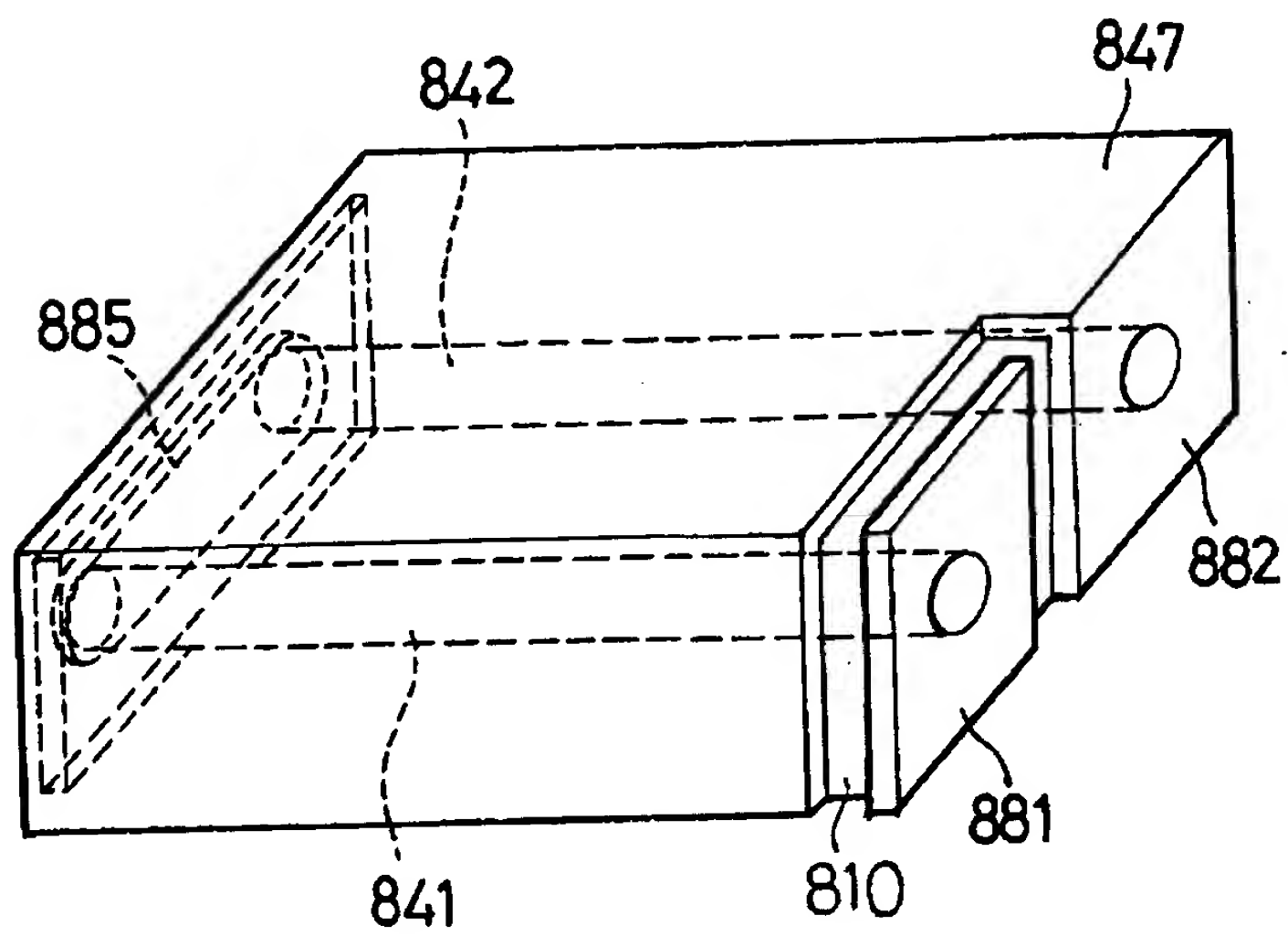
【図 6 6】



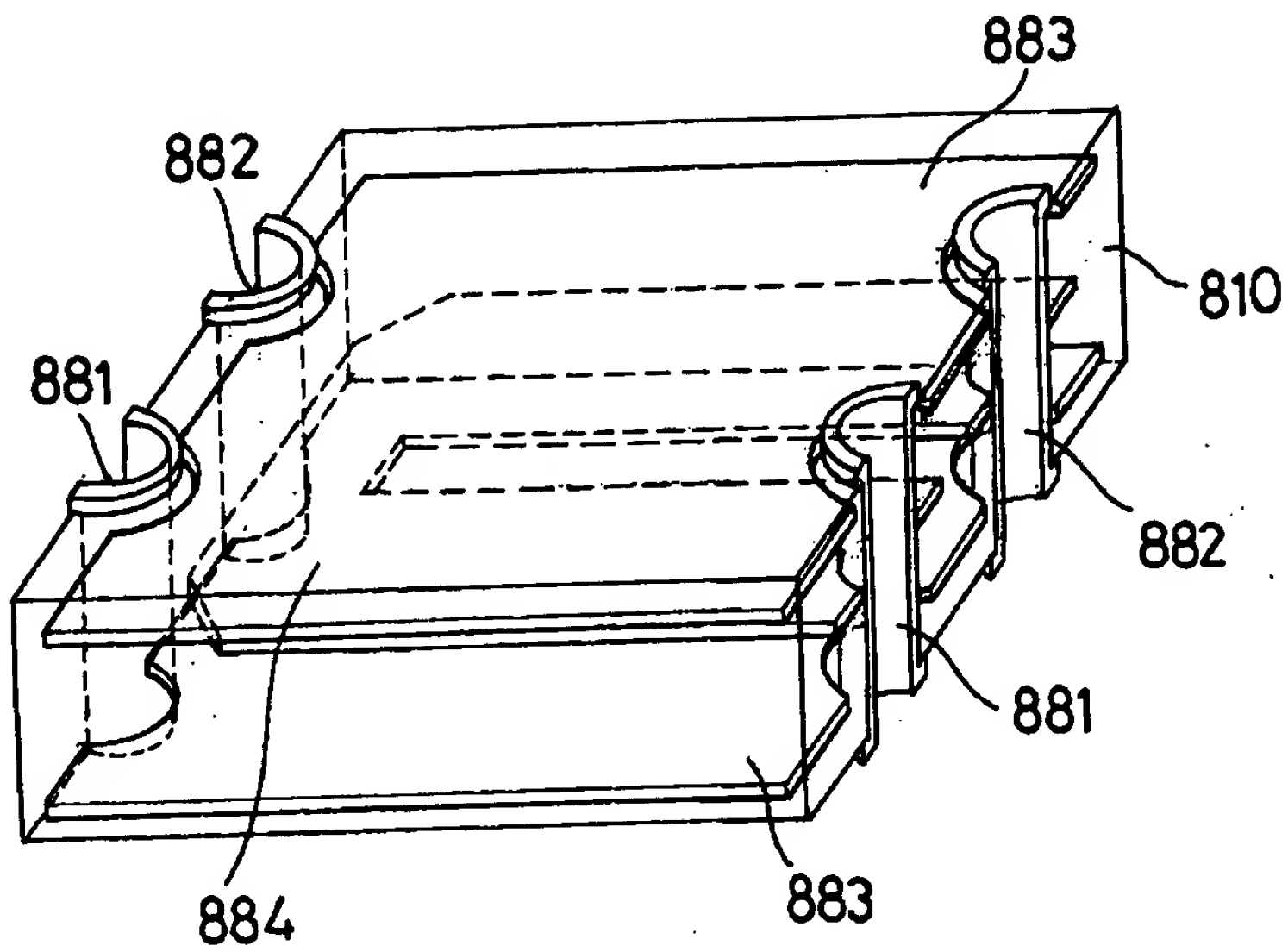
【図 6 7】



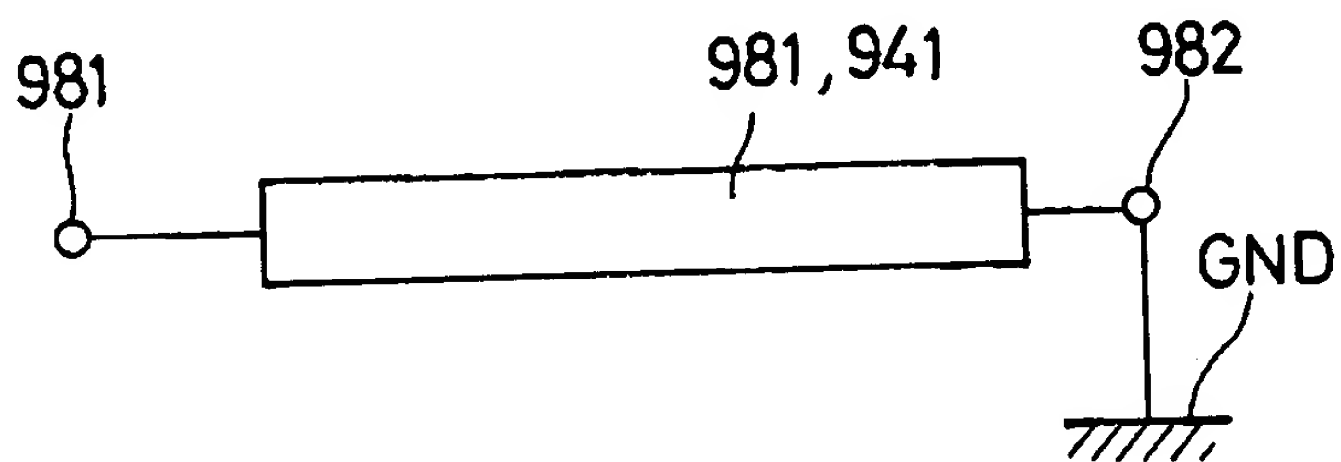
【図 6 8】



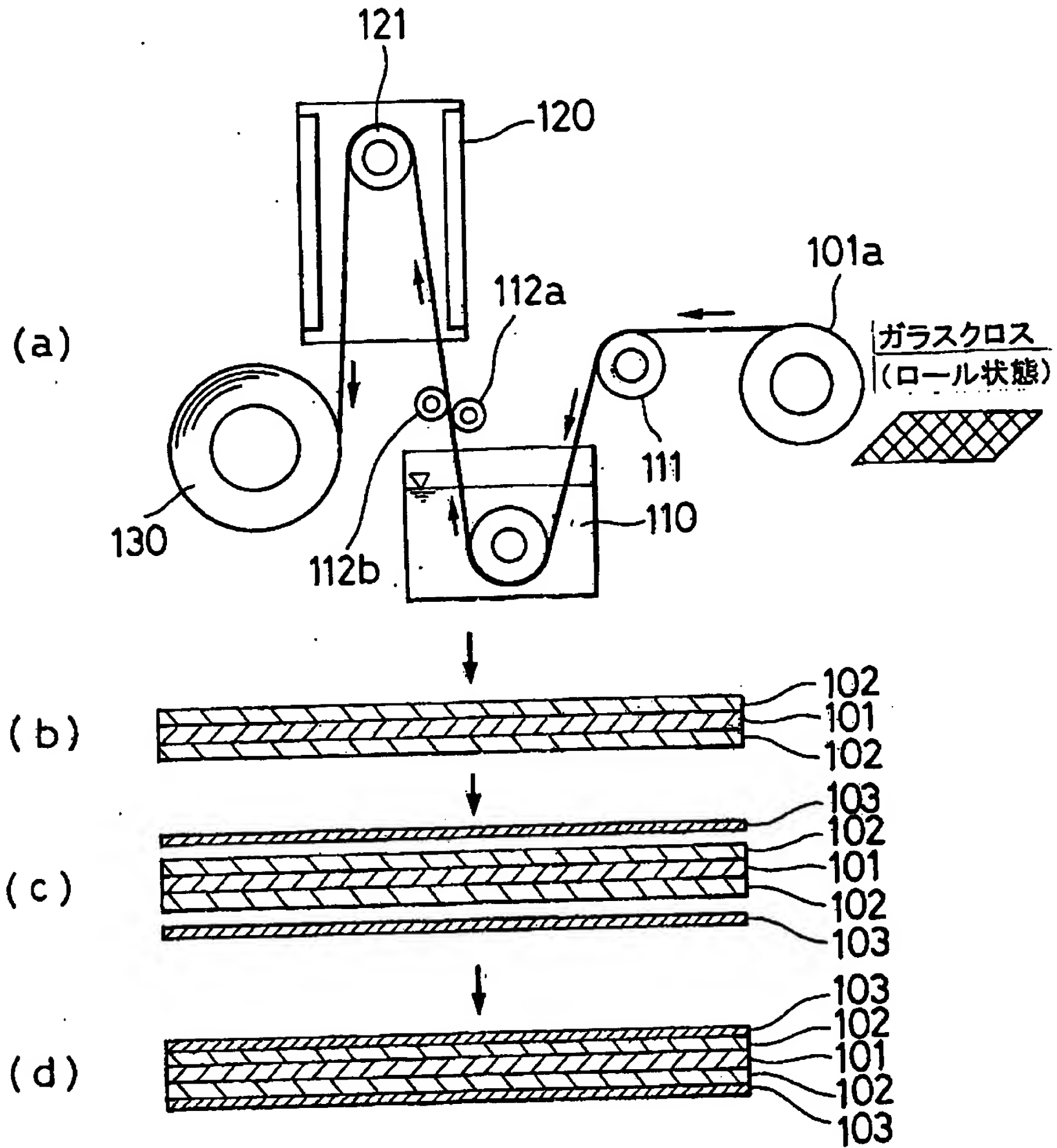
【図 6 9】



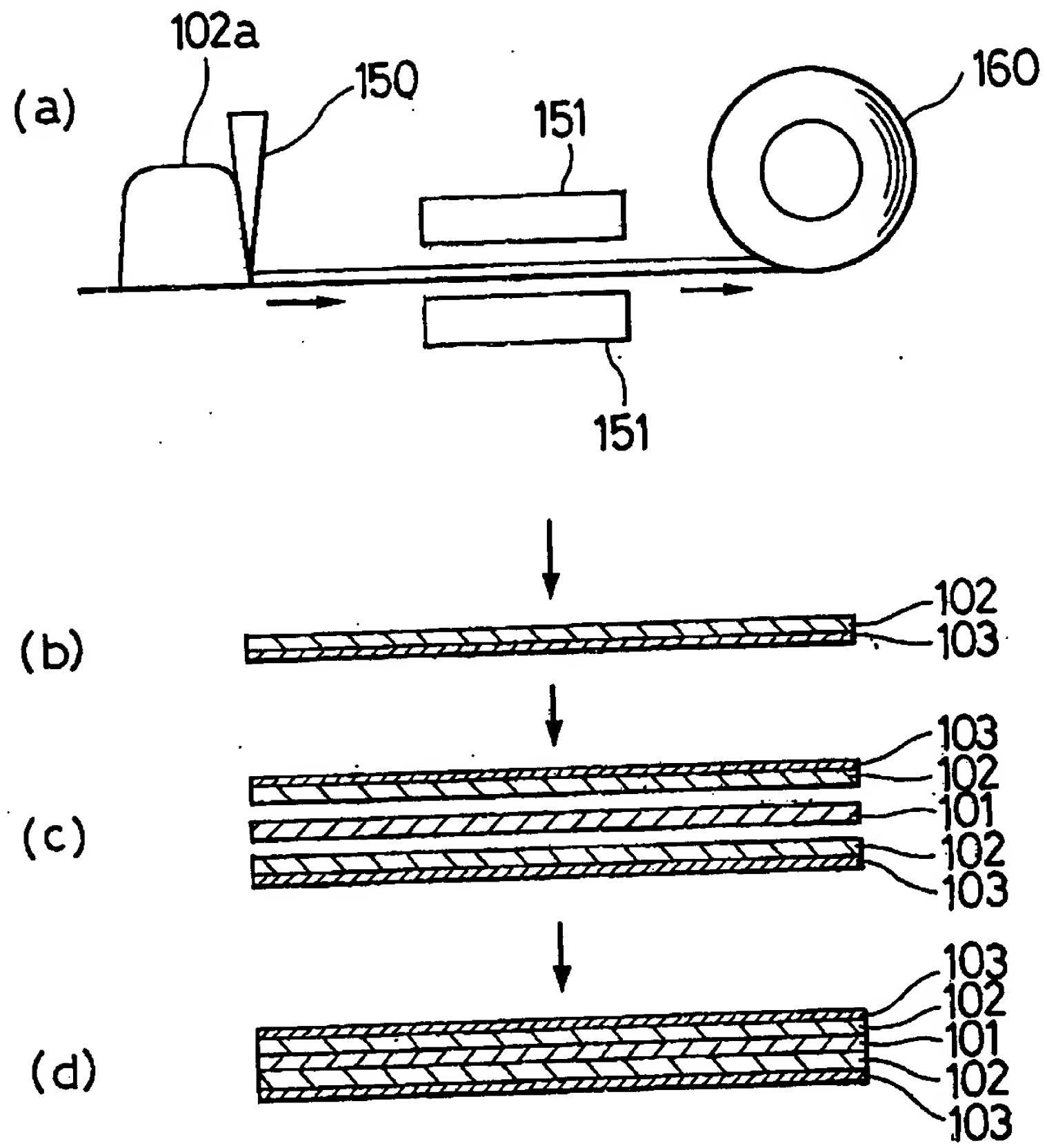
【図 7 0】



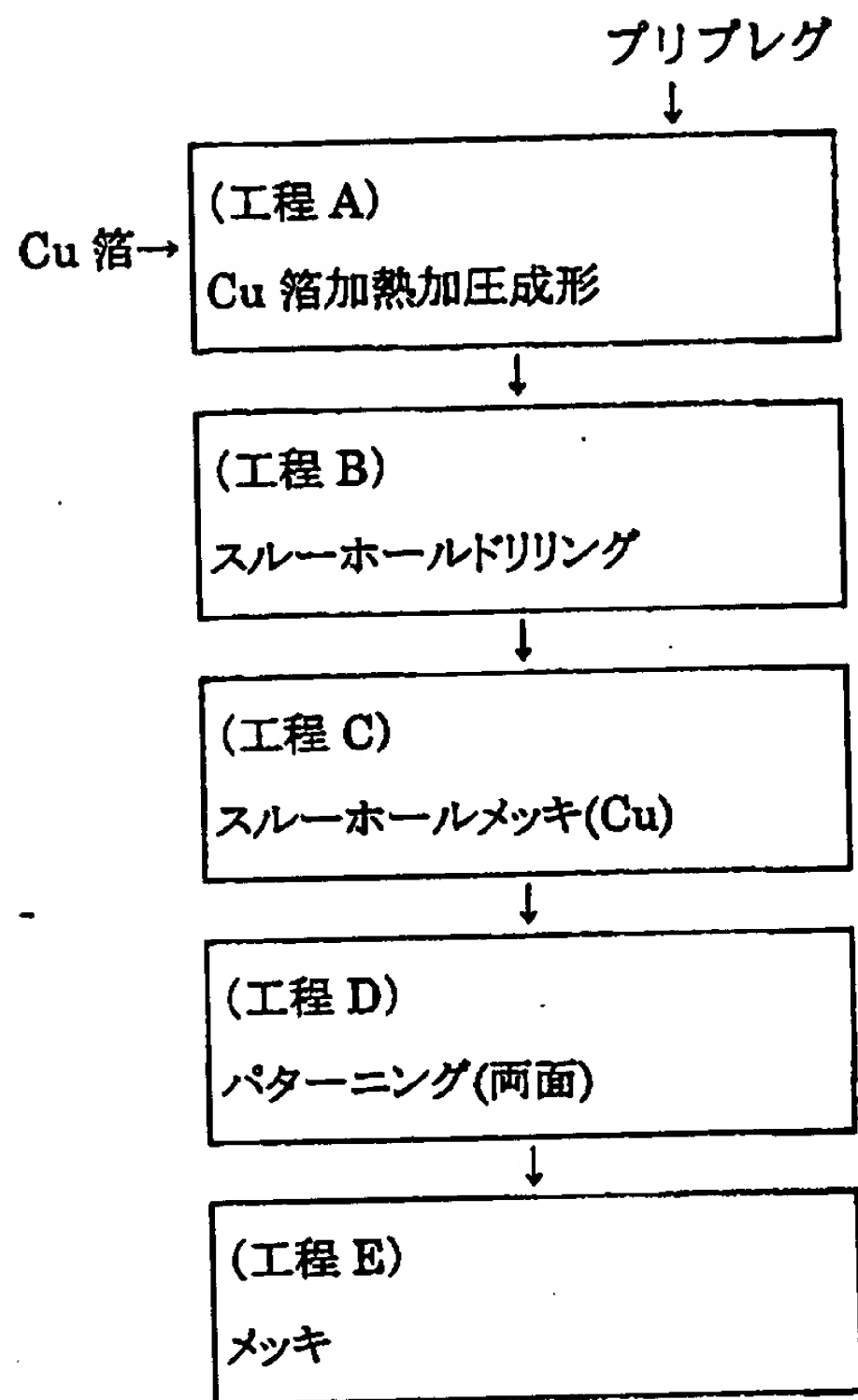
【図 7 1】



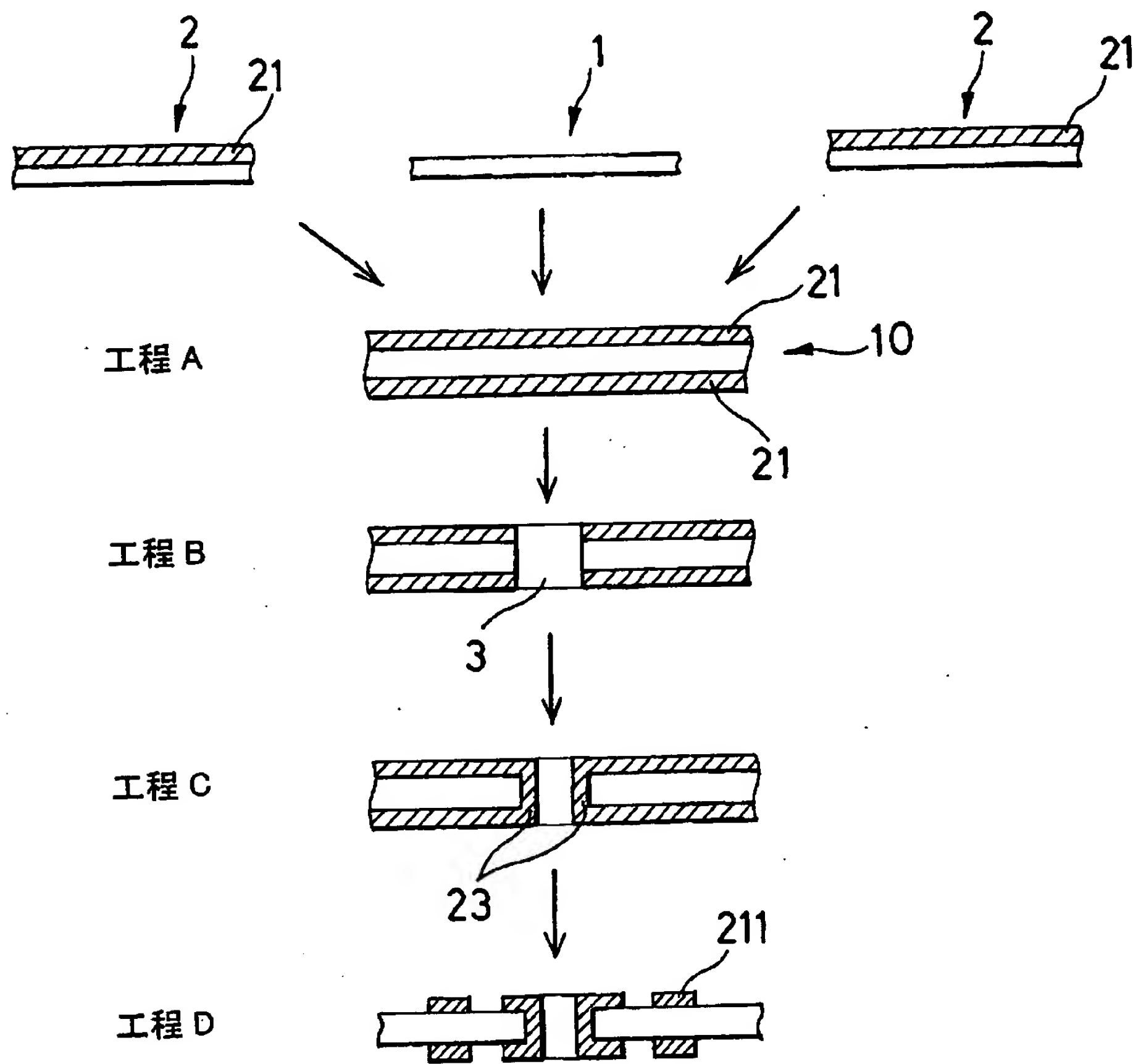
【図 7 2】



【図 7 3】

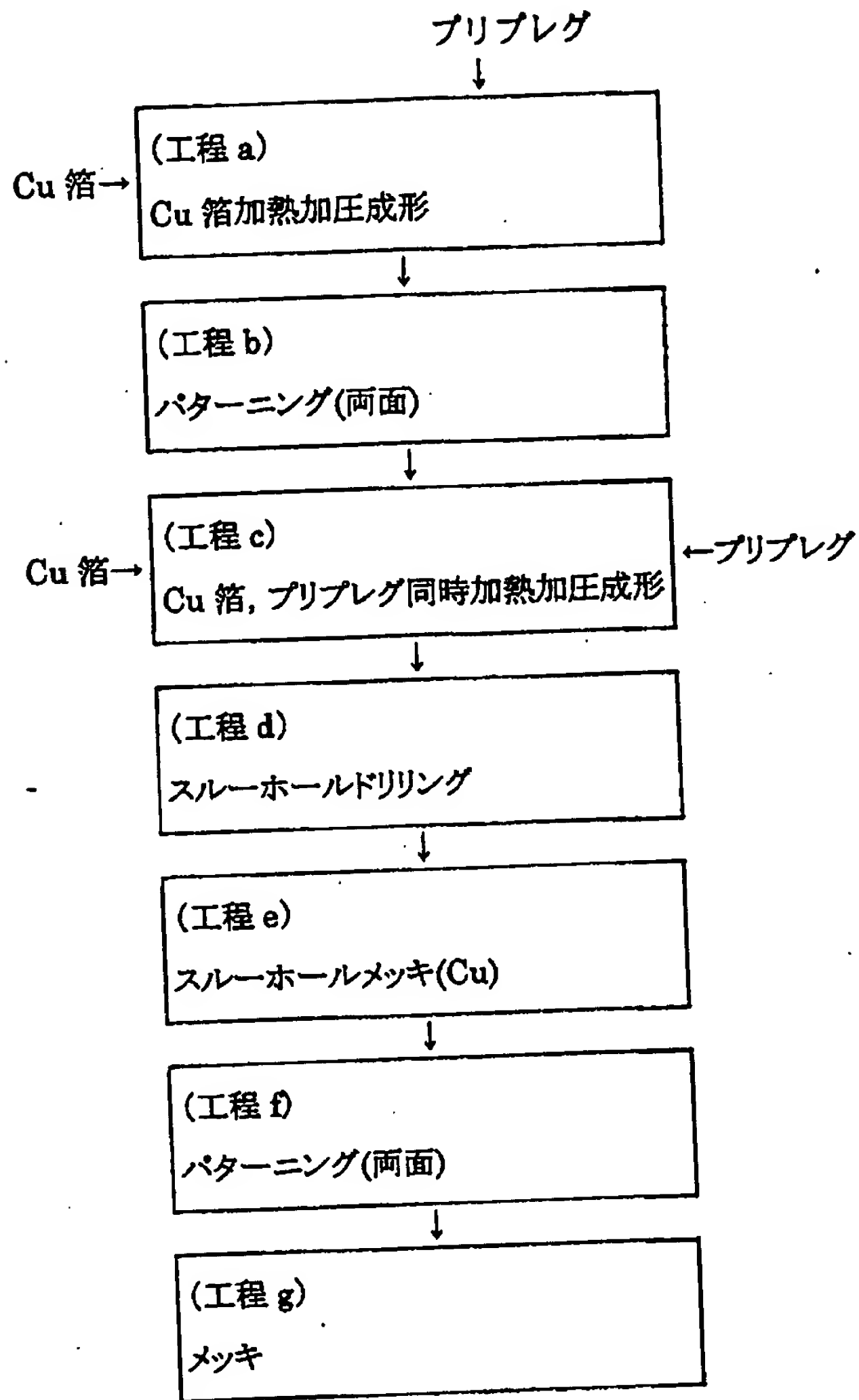


【図 7 4】

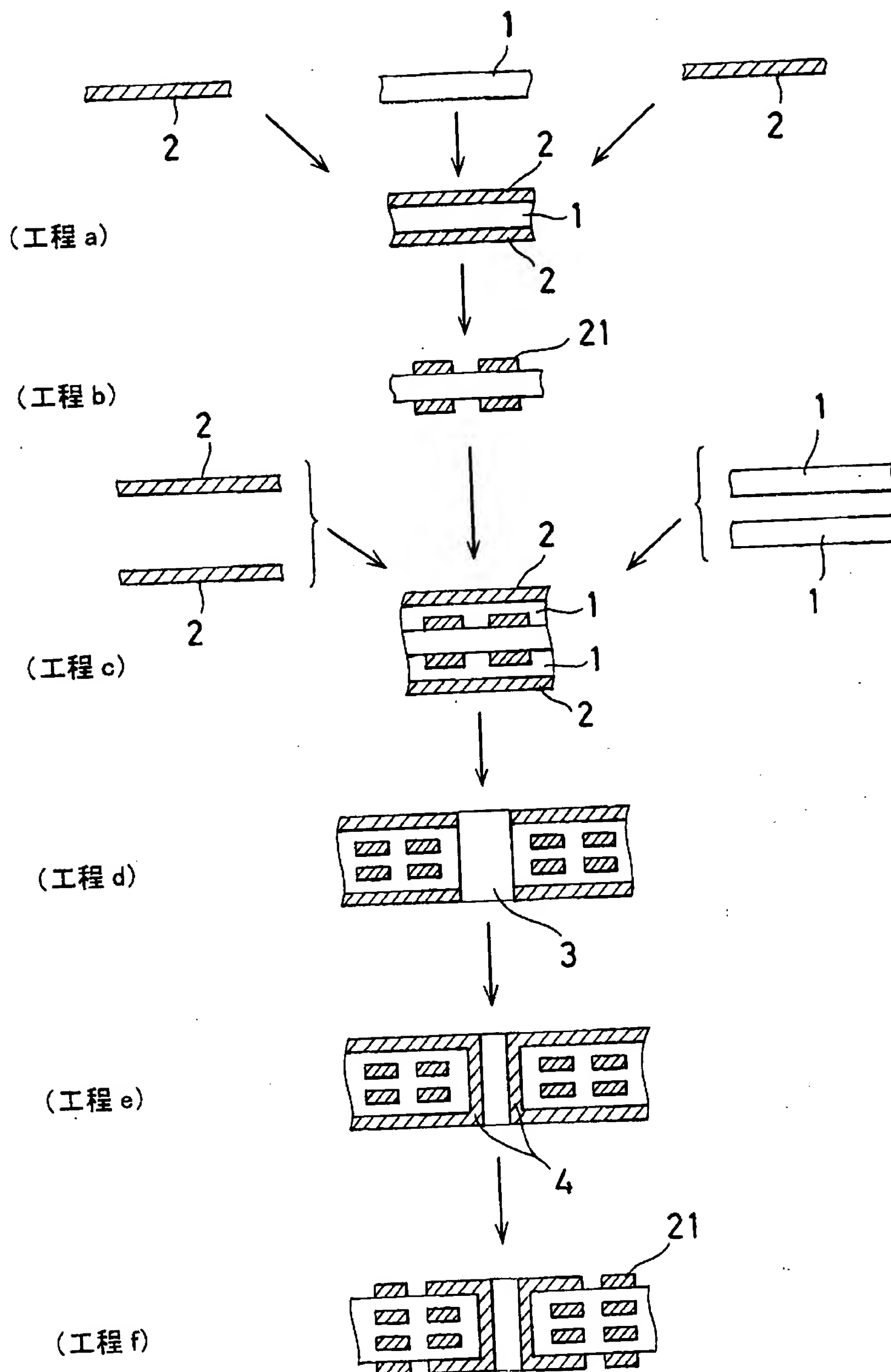




【図 7 5】



【图 7 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 少なくとも高周波特性に優れた樹脂基板と、高周波特性に優れた磁性基板と、高周波特性に優れた誘電体基板とのいずれかを用いることで、高周波特性に優れ、ひいては総合的な電気特性に優れた高周波用積層電子部品を提供する。

【解決手段】 少なくともポリビニルベンジルエーテル化合物を有する有機誘電体層、ポリビニルベンジルエーテル化合物に磁性粉が分散されている複合磁性体層、ポリビニルベンジルエーテル化合物に誘電体粉末が分散されている複合誘電体層のいずれかを有する構成の積層電子部品とした。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	平成 1 1 年 特許願 第 3 7 5 7 5 3 号
受付番号	5 9 9 0 1 2 8 6 1 9 5
書類名	特許願
担当官	第七担当上席 0 0 9 6
作成日	平成 1 2 年 1 月 5 日

<認定情報・付加情報>  
【提出日】

平成11年12月28日

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 3 0 6 7]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 3 0 日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都中央区日本橋 1 丁目 1 3 番 1 号  
氏 名 ティーディーケイ株式会社

F066003

日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

JC862 U.S. PTO  
09/748261



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2000年 3月13日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2000-068364

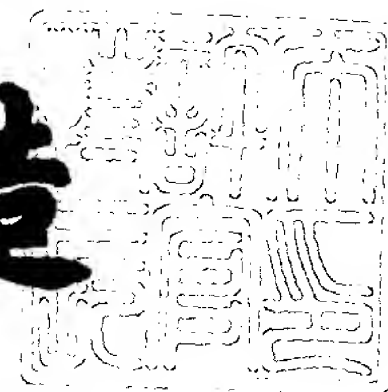
出 願 人  
Applicant(s):

ティーディーケー株式会社

2000年 8月18日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3066429

【書類名】 特許願

【整理番号】 2000P067

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C07C 43/215

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケ  
イ株式会社内

【氏名】 川畑 賢一

【特許出願人】

【識別番号】 000003067

【氏名又は名称】 ティーディーケイ株式会社

【代表者】 澤部 肇

【代理人】

【識別番号】 100082865

【弁理士】

【氏名又は名称】 石井 陽一

【電話番号】 3839-0367

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 007146

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 硬化性難燃化ポリビニルベンジルエーテル樹脂組成物

【特許請求の範囲】

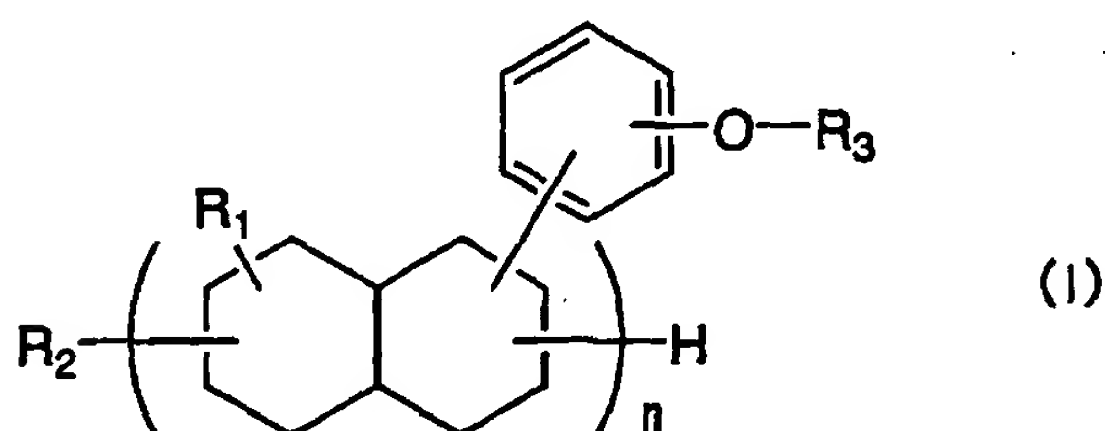
【請求項 1】 ポリビニルベンジルエーテル化合物と、添加型難燃剤、または添加型難燃剤と難燃助剤の両者とを含有する硬化性難燃化ポリビニルベンジルエーテル樹脂組成物。

【請求項 2】 添加型難燃剤が臭素化芳香族系難燃剤であり、ポリビニルベンジルエーテル化合物に対して、臭素化芳香族系難燃剤を質量百分率で 5 ～ 7 0 % 含有する請求項 1 の硬化性難燃化ポリビニルベンジルエーテル樹脂組成物。

【請求項 3】 難燃助剤として無機系難燃剤を用い、臭素化芳香族系難燃剤と併用し、ポリビニルベンジルエーテル化合物に対し、両者を質量百分率で 5 ～ 7 0 % 含有する請求項 1 の硬化性難燃化ポリビニルベンジルエーテル樹脂組成物。

【請求項 4】 ポリビニルベンジルエーテル化合物が、式 (1) で表される請求項 1 ～ 3 のいずれかの硬化性難燃化ポリビニルベンジルエーテル樹脂組成物。

【化 1】



〔式 (1) 中、 $R_1$  はメチル基またはエチル基を表し、 $R_2$  は水素原子または炭素数 1 ～ 1 0 の炭化水素基を表し、 $R_3$  は水素原子またはビニルベンジル基（ただし、水素原子とビニルベンジル基とのモル比は 6 0 : 4 0 ～ 0 : 1 0 0）を表し、 $n$  は 2 ～ 4 の数である。〕

【請求項 5】 難燃助剤として用いられる無機系難燃剤が、カップリング剤により表面処理されたものである請求項 1、3 または 4 の硬化性難燃化ポリビニルベンジルエーテル樹脂組成物。



## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリビニルベンジルエーテル化合物の硬化物を難燃化するのに用いられる硬化性難燃化ポリビニルベンジルエーテル樹脂組成物に関するものであり、さらに詳しくはポリビニルベンジルエーテル化合物から得られる樹脂の特徴である高周波特性、耐熱性、低誘電率、低誘電正接（高Q値）、低吸水性等の特徴を損なわず、電子機器、電子部品、回路基板に要求される難燃化を実現するための組成物に関するものである。さらに、具体的には、100MHz～10GHzの周波数領域において誘電率の上昇を抑え、Q値を向上させることができる難燃化組成物に関するものである。

## 【0002】

## 【従来の技術】

従来、熱硬化性樹脂は接着、注型、コーティング、含浸、積層、成形等に幅広く利用されている。しかしながら、近年は用途が多種多用となっており、さらにその要求される特性も年々厳しくなっているのが実情であり、その場合、従来から使用されている樹脂では対応できない場合が多々ある。特に、電子機器、電子部品、回路基板等の電気、電子産業分野においては高周波化、高耐熱化、高信頼性化が求められている。

## 【0003】

例えば、プリント配線板においては伝播速度の高速化（高周波化）に伴う低誘電率、低誘電正接（高Q値）化、鉛レス半田使用による高耐熱化、特性インピーダンスのドリフトを抑制するために誘電特性が温度、湿度に対して依存性の少ないことが要求されている。また、電子部品においても使用される携帯電話、パソコン等の高周波化に伴い、100MHz～10GHzという周波数領域において低誘電率化、低誘電正接（高Q値）化が求められており、プリント配線板と同じ理由で高耐熱化、特性インピーダンスのドリフトを抑制するために誘電特性が温度、湿度に対して依存性の少ないことが要求されている。

## 【0004】

現在、市場にて、主に使用されている樹脂としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリフェニレンオキサイド（エーテル）樹脂、ビスマレイミドトリアジン（シアネートエステル）樹脂等が挙げられるが、これらの樹脂は、

- i) 低誘電正接、低誘電率
- ii) 耐熱性
- iii) 低吸水性
- iv) 誘電特性の温度、湿度依存性

を完全に満足するものではない。

【 0 0 0 5 】

上記課題を解決するために、特開平9-31006号公報には、「ポリビニルベンジルエーテル化合物およびその製造方法」が開示されており、硬化物としたとき、広い周波数領域で良好で一定で、なおかつ温度や吸湿性に依存しにくい誘電特性をもち、さらに耐熱性に優れるポリビニルベンジルエーテル化合物が提案されている。

【 0 0 0 6 】

一方で、電子機器、電子部品、回路基板に要求される重要な特性として、樹脂の難燃化が挙げられる。例えば、難燃試験のUL94燃焼性試験においてV-0を満たすことが要求されている。

【 0 0 0 7 】

しかしながら、特開平9-31006号公報ではポリビニルベンジルエーテル化合物の難燃処方に関する記述はなく、ポリビニルベンジルエーテル化合物の硬化物は、UL94燃焼性試験においてHBであり、燃えやすい材質であるため、電子部品、回路基板用としては使用できないのが実情である。

【 0 0 0 8 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、硬化物としたとき、広い周波数領域で良好で一定で、かつ温度や吸湿性に依存しにくい誘電特性を示し、さらに耐熱性にも優れるポリビニルベンジルエーテル化合物の優れた物性を損なわず、なおかつ添加型難燃剤を使用

することにより、後添加により反応条件、硬化応力等の検討を行うことなく難燃化が可能な硬化性難燃化ポリビニルベンジルエーテル樹脂組成物を提供することである。さらには、100MHzから10GHzの周波数領域において誘電率が上昇せず、Q値が向上する優れた高周波誘電特性をもった硬化性難燃化ポリビニルベンジルエーテル樹脂組成物を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

上記課題は、下記の本発明によって解決することができる。

(1) ポリビニルベンジルエーテル化合物と、添加型難燃剤、または添加型難燃剤と難燃助剤の両者とを含有する硬化性難燃化ポリビニルベンジルエーテル樹脂組成物。

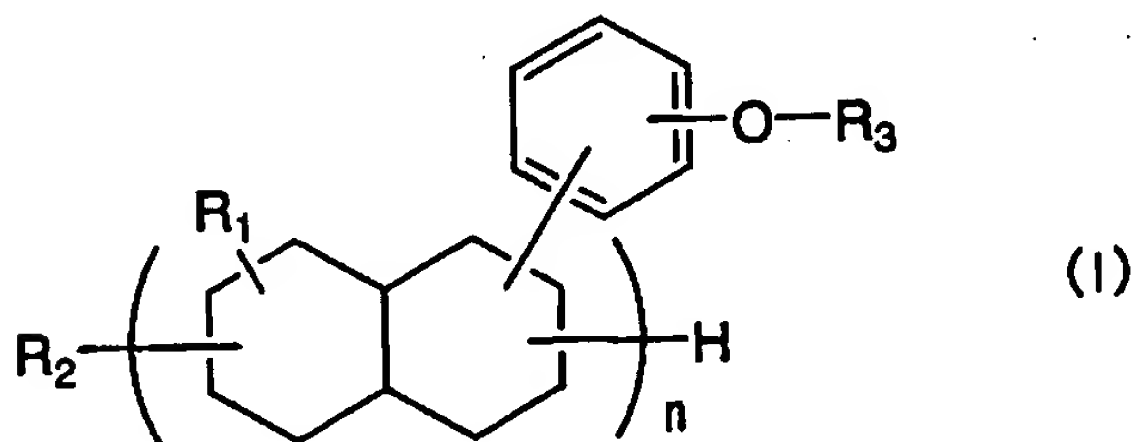
(2) 添加型難燃剤が臭素化芳香族系難燃剤であり、ポリビニルベンジルエーテル化合物に対して、臭素化芳香族系難燃剤を質量百分率で5～70%含有する上記(1)の硬化性難燃化ポリビニルベンジルエーテル樹脂組成物。

(3) 難燃助剤として無機系難燃剤を用い、臭素化芳香族系難燃剤と併用し、ポリビニルベンジルエーテル化合物に対し、両者を質量百分率で5～70%含有する上記(1)の硬化性難燃化ポリビニルベンジルエーテル樹脂組成物。

(4) ポリビニルベンジルエーテル化合物が、式(1)で表される上記(1)～(3)のいずれかの硬化性難燃化ポリビニルベンジルエーテル樹脂組成物。

【0010】

【化2】



【0011】

〔式(1)中、 $R_1$ はメチル基またはエチル基を表し、 $R_2$ は水素原子または炭素数1～10の炭化水素基を表し、 $R_3$ は水素原子またはビニルベンジル基(ただ

し、水素原子とビニルベンジル基とのモル比は 6 0 : 4 0 ~ 0 : 1 0 0 ) を表し、 $n$  は 2 ~ 4 の数である。]

(5) 難燃助剤として用いられる無機系難燃剤が、カップリング剤により表面処理されたものである上記 (1)、(3) または (4) の硬化性難燃化ポリビニルベンジルエーテル樹脂組成物。

【 0 0 1 2 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

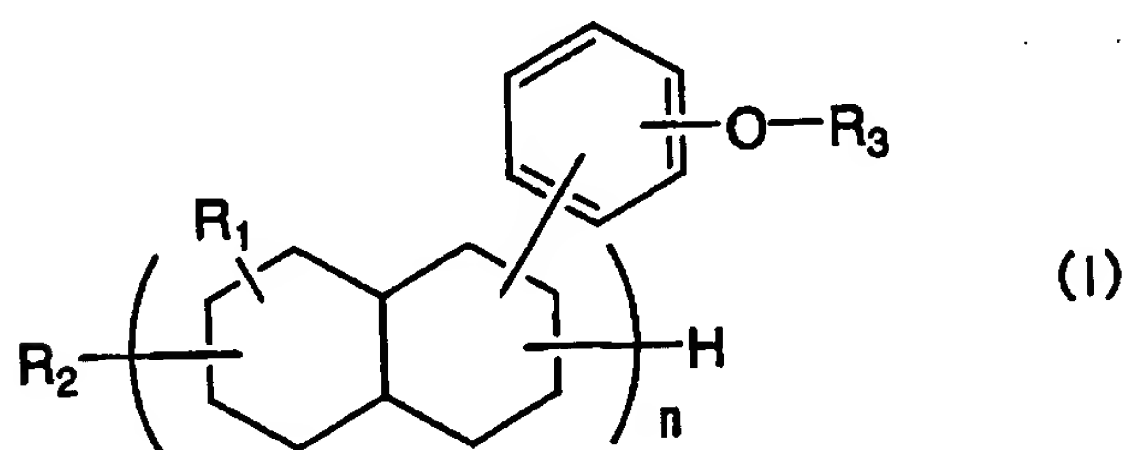
本発明の樹脂組成物は、ポリビニルベンジルエーテル化合物を重合ないし硬化して得られる樹脂を難燃化するためのものであり、ポリビニルベンジルエーテル化合物と、添加型難燃剤、あるいはこれと難燃助剤の両者とを含有する。このような添加型難燃剤では、硬化条件に与える影響が少なく、かつ反応条件なども考慮に入れる必要がないため、取り扱いが簡単である。また、反応型難燃剤を用いる場合に比べ、条件によって硬化収縮の度合が異なるなどすることがないため、製品にバラツキが少なくなる。

【 0 0 1 3 】

本発明に用いるポリビニルベンジルエーテル化合物としては、式 (1) で表されるものが好ましい。

【 0 0 1 4 】

【化 3】



【 0 0 1 5 】

式 (1) 中、 $R_1$  はメチル基またはエチル基を表す。

【 0 0 1 6 】

$R_2$  は水素原子または炭素数 1 ~ 1 0 の炭化水素基を表す。 $R_2$  で表される炭化

水素基は、各々置換基を有していてもよいアルキル基、アラルキル基、アリール基、等である。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等であり、アラルキル基としてはベンジル基等であり、アリール基としてはフェニル基等である。

## 【 0 0 1 7 】

$R_3$ は水素原子またはビニルベンジル基を表し、水素原子は式(1)の化合物を合成する場合の出発化合物に由来するものであり、水素原子とビニルベンジル基とのモル比は60:40~0:100が好ましく、より好ましくは40:60~0:100である。

## 【 0 0 1 8 】

$n$ は2~4の数である。

## 【 0 0 1 9 】

なお、 $R_3$ の水素原子とビニルベンジル基とのモル比を上記範囲とすることにより、硬化反応を十分に進行させることができ、また十分な誘電特性を得ることができる。これに対し、 $R_3$ が水素原子である未反応物が多くなると硬化反応が十分に進行しなくなり、十分な誘電特性が得られなくなる。

## 【 0 0 2 0 】

式(1)で表される化合物の具体例を $R_1$ 等の組合せで以下に示すが、これらに限定されるものではない。

## 【 0 0 2 1 】

## 【化4】

化合物 No.	$R_1$	$R_2$	$R_3$ H:ビニルベンジル(モル比)	$n$
1	メチル	炭素数1~10のアルキル基*	0:100	3
2	メチル	炭素数1~10のアルキル基*	5:95	3
3	メチル	炭素数1~10のアルキル基*	60:40	3
4	メチル	炭素数1~10のアルキル基*	40:60	3
5	メチル	炭素数1~10のアルキル基*	20:80	3

\*) アラルキル基などを含め、炭素数1~10の範囲にあるアルキル基が混在したもの

## 【 0 0 2 2 】

式(1)で表される化合物は、式(1)において $R_3=H$ であるポリフェノー

ルと、ビニルベンジルハライドとを反応させることにより得られる。この詳細については、特開平 9 - 3 1 0 0 6 号公報の記載を参照することができる。

## 【 0 0 2 3 】

本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物は単独で使用しても 2 種類以上を併用してもよい。

## 【 0 0 2 4 】

本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物は、そのみを樹脂材料として重合して用いてもよく、他のモノマーと共重合させて用いてもよく、さらには、他の樹脂と組み合わせて使用することができる。

## 【 0 0 2 5 】

共重合可能なモノマーとしては、例えばスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、ジビニルベンジルエーテル、アリルフェノール、アリルオキシベンゼン、ジアリルフタレート、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、ビニルピロリドン等が挙げられる。これらのモノマーの配合割合は、ポリビニルベンジルエーテル化合物に対して、質量百分率で 2 ~ 5 0 % 程度である。

## 【 0 0 2 6 】

また、組み合わせて使用することが可能な樹脂としては、例えばビニルエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、マレイミド樹脂、ポリフェノールのポリシアナート樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ビニルベンジル化合物等の熱硬化性樹脂や、例えばポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホン、ポリアセタール、ジシクロペンタジエン系樹脂等の熱可塑性樹脂がある。その配合割合は、本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物に対して質量百分率で 5 ~ 9 0 % 程度である。中でも好ましくは、ビニルエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、マレイミド樹脂、ポリフェノールのポリシアナート樹脂、エポキシ樹脂およびこれらの混合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である。

## 【 0 0 2 7 】

難燃剤の存在下、ポリビニルベンジルエーテル化合物自体、あるいはこの化合物と他のモノマーまたは熱硬化性樹脂とを含有する硬化性樹脂組成物の重合および硬化は、公知の方法で行うことができる。硬化は、硬化剤の存在下または不存

在下のいずれでも可能である。硬化剤としては、例えば過酸化ベンゾイル、メチルエチルケトンパーオキシド、ジクミルパーオキシド、 $\alpha$ -ブチルパーベンゾエート等の公知のラジカル重合開始剤を使用することができる。使用量は、質量で表して、ポリビニルベンジルエーテル化合物 1 0 0 部に対して 0 ~ 1 0 部である。

## 【 0 0 2 8 】

硬化温度は、硬化剤の使用の有無および硬化剤の種類によっても異なるが、十分に硬化させるためには、2 0 ~ 2 5 0 °C、好ましくは 5 0 ~ 2 5 0 °C である。

## 【 0 0 2 9 】

また、硬化の調整のために、ハイドロキノン、ベンゾキノン、銅塩等を配合してもよい。

## 【 0 0 3 0 】

本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物の重合ないし硬化物（難燃剤の添加なし）は高周波領域において低誘電率（2 GHzでの比誘電率  $\epsilon = 2.6$  程度）でかつ低誘電正接（2 GHzでの  $\tan \delta = 0.04$  程度）であり、しかも絶縁性および耐熱性に優れ、ガラス転移温度（ $T_g$ ）、分解開始温度がともに高く、低吸水性の高分子材料である。

## 【 0 0 3 1 】

ポリビニルベンジルエーテル化合物の重合ないし硬化物（VB）と、市販のFR-4、FR-5（住友ベークライト社製のエポキシ系樹脂）、BTレジン（三菱瓦斯化学製のビスマレイミド系樹脂）、およびポリフェニレンオキサイド（PPO）について、吸水率（8 5 °C / 8 5 % RHで 5 0 0 時間）、示差走査熱量測定法（DSC法）によるガラス転移温度および熱重量測定と示差熱分析法（TG / DTA法）による分解開始温度を表 1 に示す。

## 【 0 0 3 2 】

【表 1】

	VB	FR-4	FR-5	BTレジン	PPO
吸水率 85℃/85%RH 500 時間	0.07%	0.67%	0.17%	0.32%	0.22%
ガラス転移温度 (DSC 法)	192℃	135℃	140℃	195℃	178℃
分解開始温度 (TG/DTA 法)	435℃	330℃	360℃	356℃	366℃

## 【 0 0 3 3 】

本発明に用いられる添加型難燃剤としては下記のものが挙げられる。

- 1) ハロゲン系難燃剤
- 2) リン系難燃剤
- 3) チッソ系難燃剤
- 4) 金属塩系難燃剤
- 5) 水和金属系難燃剤
- 6) 無機系難燃剤

この中で1) のハロゲン系難燃剤が誘電特性の面から好ましく、さらに臭素化芳香族系難燃剤が耐熱性、誘電特性に対する影響から考えると好ましい。

## 【 0 0 3 4 】

代表的な臭素化芳香族系難燃剤としては、

デカブロモジフェニルオキサイド、  
 オクタブロモジフェニルオキサイド、  
 テトラブロモビスフェノールA、  
 ビス（トリブロモフェノキシ）エタン、  
 テトラブロモビスフェノールAエポキシオリゴマー、  
 エチレンビステトラブロモフタルイミド、  
 エチレンビスペンタブロモジフェニル、  
 トリス（トリブロモフェノキシ）トリアジン、  
 テトラブロモビスフェノールA-ビス（2,3-ジブロモプロピルエーテル）、  
 ポリジブロモフェニレンエーテル、  
 臭素化ポリスチレン、



ヘキサブロモベンゼン、  
テトラブロモビスフェノールS、  
オクタブロモトリメチルフェニルインダン、  
臭素化ポリフェニレンオキサイド、

が挙げられ、要求される各種特性から使い分けることができる。

【 0 0 3 5 】

特に耐熱性に関しては電子部品、回路基板に関しては鉛フリー半田による接合の問題から最大260℃/10秒で数回（5～6回）レベルの耐リフロー性、260～350℃/数秒（10～3秒）レベルの半田ディップ試験が要求されされており、この温度領域において分解しにくい難燃剤が必要であり、この要求を満たす難燃剤としては下記のものが好ましい。

【 0 0 3 6 】

デカブロモジフェニルオキサイド  
テトラブロモビスフェノールAエポキシオリゴマー  
エチレンビステトラブロモフタルイミド  
エチレンビスペンタブロモジフェニル  
トリス（トリブロモフェノキシ）トリアジン  
トリブロモネオペンチルアルコール  
臭素化ポリスチレン  
オクタブロモトリメチルフェニルインダン  
臭素化ポリフェニレンオキサイド

【 0 0 3 7 】

このような臭素化芳香族系難燃剤の配合比は、得たい難燃性に応じて適時選択すればよいが、ポリビニルベンジルエーテル化合物に対し、質量百分率で5～70%であることが好ましい。難燃剤量が少なくなると難燃効果および誘電特性の向上がほとんどなくなり、多くなるとポリビニルベンジルエーテル化合物の硬化物としての優れた物性を低下させる（例えば曲げ強度等の低下）と同時に、ペースト化する際粘度の上昇を伴い配合してペースト化するのが困難となる。

【 0 0 3 8 】

具体例として回路基板を挙げると、難燃試験のUL94燃焼性試験のV-1～0を満足させるためには質量百分率で20～50%の配合比が好ましい。

## 【 0 0 3 9 】

また、必要に応じ、上記難燃剤は2種類以上をブレンドして使用してもよい。

## 【 0 0 4 0 】

本発明では、難燃剤とともに難燃助剤を用いてもよい。難燃助剤は難燃剤に分類されることもあるが、ある種の難燃剤と併用したとき、その難燃剤の難燃効果に相乗効果を示すものである。難燃剤として、本発明に好ましく用いられる臭素化芳香族系難燃剤との併用においては、先の無機系難燃剤に分類されるものを難燃助剤として用いることが好ましい。こうした無機系難燃助剤は、燃焼時に樹脂の脱水剤として作用し、炭化皮膜形成に寄与するものであり、具体的には、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、シリカ、酸化アルミニウム、酸化鉄、酸化チタン、酸化マンガン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化モリブデン、酸化コバルト、酸化ビスマス、酸化クロム、酸化スズ、酸化アンチモン、酸化ニッケル、酸化銅、酸化タングステン等の金属酸化物、アルミニウム、鉄、チタン、マンガン、亜鉛、モリブデン、コバルト、ビスマス、クロム、ニッケル、銅、タングステン、コバルト、スズ、アンチモン等の金属粉、ホウ酸亜鉛、メタホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム、炭酸亜鉛、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、が挙げられる。

## 【 0 0 4 1 】

その中でも三酸化アンチモン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムが難燃剤との併用による相乗効果が高く、適している。さらに先ほど記述したリフロー、半田ディップ等の耐熱性をクリアする材料としては三酸化アンチモンが融点が655℃と高く耐熱性に優れ、臭素化芳香族系化合物との難燃化相乗効果が高く、絶縁性等、要求される特性に特に適している。

## 【 0 0 4 2 】

また、必要に応じ、上記難燃助剤は2種類以上ブレンドして使用してもよい。

## 【 0 0 4 3 】

無機系難燃助剤は、臭素化芳香族系難燃剤との合計量での配合比が、ポリビニ

ルベンジルエーテル化合物に対して質量百分率で5～70%の範囲であることが好ましく、得たい難燃性に応じて適時選択することができる。上記合計量が少なくなると難燃効果および誘電特性の向上がほとんどなくなり、多くなるとポリビニルベンジルエーテル化合物の硬化物としての優れた物性を低下させると同時に配合してペースト化するのが困難となる。

## 【 0 0 4 4 】

具体例として回路基板を挙げると、難燃試験のUL94燃焼性試験のV-1～0を満足させるためには質量百分率で20～40%の合計配合比が好ましい。

## 【 0 0 4 5 】

なお、無機系難燃助剤とポリビニルベンジルエーテル化合物との配合比は、必要に応じ、適宜選択すればよく、特に限定されるものではなく、無機系難燃助剤／ポリビニルベンジルエーテル化合物の比が、質量で、5／95～95／5である範囲から選択できる。

## 【 0 0 4 6 】

また、難燃助剤は1) 分散性向上、2) ポリビニルベンジルエーテル化合物との界面状態を改良するために表面処理を行ってもよい。

## 【 0 0 4 7 】

具体的にはシラン化合物（クロロシラン、アルコキシシラン、有機官能性シラン、シラザン）、チタネート系、アルミニウム系カップリング剤等による表面処理が挙げられる。

## 【 0 0 4 8 】

表面処理の方法は、乾式法、湿式法、インテグラルブレンド法などがあるが、必要とされる特性、工程、設備によって随時選択する。具体的には公知の方法に準じて行うことができる。

## 【 0 0 4 9 】

添加型難燃剤と難燃助剤とを併用することによって、添加型難燃剤を単独使用する場合に比べて、本発明の組成物におけるポリビニルベンジル化合物の配合比を増しても、難燃効果のレベルを同等に保つことができる。

## 【 0 0 5 0 】

本発明の組成物は、電子機器、電子部品、回路基板用の材料として使用されるが、成形用材料、粉体塗料としてはペレット（粉末）状で、接着材料、注型材料、レジスト等の絶縁材料としては、ワニスまたはペースト状で使用されるなど、種々の形態が可能である。

## 【 0 0 5 1 】

このような材料を得る場合、ポリビニルベンジルエーテル化合物に難燃剤（難燃助剤を使用するときは、難燃剤と難燃助剤）を分散させればよく、具体的には混練することによる。ポリビニルベンジルエーテル化合物と難燃剤等の混練方法については混練機、ニーダ、ボールミル、攪拌機、ロール等の既知の機械による既知の方法を必要に応じて使用すればよい。

## 【 0 0 5 2 】

また、混練の際、あるいは材料の形態によっては溶剤に溶解してペースト化する場合が考えられるが、トルエン、*o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン等の溶剤を使用すればよい。

## 【 0 0 5 3 】

さらに、電気的特性の向上や機械的、物理物性の改良、材料形態の必要性に応じ、各種充填剤を混練し、複合材料とすることができる。具体的には酸化チタン等の誘電材料、フェライト、軟磁性金属等の磁性材料、シリカ、アルミナ、ジルコニア、チタン酸カリウムウイスカ、チタン酸バリウムウイスカ、酸化亜鉛ウイスカ、ガラス繊維、ガラスビーズ、カーボン繊維、酸化マグネシウム（タルク）等が挙げられ、必要とされる特性に応じて使い分ける。

## 【 0 0 5 4 】

さらにガラスクロス等のクロス材料に上記ペーストを含浸することにより、ブリプレグを得ることができ、さらにこれを用いて積層板、銅等の金属を貼りつけた金属箔付積層板とすることができる。

## 【 0 0 5 5 】

クロス材料としてはガラス、アラミド、石英、ポリエチレン等が挙げられる。

## 【 0 0 5 6 】

また、金型中にて加熱硬化することにより任意の形の成形品を作成することが可能であり、電子機器、電子部品、回路基板用材料として広範囲に使用することができる。

#### 【 0 0 5 7 】

上記充填剤、クロス材料は必要に応じ、絶縁コーティング処理やシラン化合物（クロロシラン、アルコキシシラン、有機官能性シラン、シラザン）、チタネート系、アルミニウム系カップリング剤等にて表面処理を行ってもよい。

#### 【 0 0 5 8 】

#### 【実施例】

以下に実施例を挙げ本発明を詳しく説明する。ただし、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 【 0 0 5 9 】

#### 実施例 1

ポリビニルベンジルエーテル化合物55gとトルエン45gを同一容器中で完全に溶解するまで攪拌し、質量百分率で55%の固形分を含む溶液を調製した。

#### 【 0 0 6 0 】

上記の55%溶液と各種添加型難燃剤、難燃助剤を用い、表2に示すような配合となるように、添加し、凝集がなく、均一に分散されるまで混合、攪拌を行い、スラリーを調製した。

#### 【 0 0 6 1 】

なお、ポリビニルベンジルエーテル化合物（VB）は、式（1）において、 $R_1$ がメチル基、 $R_2$ がアルキル基（ベンジル基等のアラルキル基であってもよく、これらを含め、炭素数1～10の範囲にあるアルキル基が混在したもの）、 $R_3$ の水素原子とビニルベンジル基とのモル比が、水素原子：ビニルベンジル基＝0：100、 $n=3$ のものである。

#### 【 0 0 6 2 】

このなかで、サンプルNo. 2用のスラリーは以下のようにして調製したものである。

#### 【 0 0 6 3 】

サンプルNo. 2 用のスラリー

ポリビニルベンジルエーテル化合物の55% (質量百分率) トルエン溶液:100g

サイテックスBT-93 (アルベマール製: 添加型難燃剤エチレンビステトラプロモフタルイミド):13.75g

ガラスクロス (1080タイプ、旭シェーベル) を上記のスラリーに含浸塗工し、110℃2時間の仮硬化処理を行い、ガラスクロスを入蔵したプリプレグを得た。厚みは100  $\mu\text{m}$  であった。

#### 【 0 0 6 4 】

このプリプレグを10枚重ね、温度プロファイル120℃30分、150℃30分、180℃30分、200℃30分、圧力300MPaにて加熱、加圧硬化を行い、ガラスクロス入り積層板を得た。厚みは800  $\mu\text{m}$  であった。

#### 【 0 0 6 5 】

このようにして、表2に示すようなサンプルを得た。

#### 【 0 0 6 6 】

サンプルNo. 1 は、難燃剤を配合しないガラスクロス入り積層板のサンプルである。

#### 【 0 0 6 7 】

作成したサンプルを次のようにして評価した。サンプルは各々記述されている形状にカットして評価を行った。結果を表2、3に示す。なお、誘電率、Q値については、さらに表4、5、図1、2にも示す。

#### 【 0 0 6 8 】

##### i) UL 9 4 燃焼性試験

UL-94 HBのUL 9 4 燃焼性試験、およびUL-94 V-0、V-1、V-2のUL 9 4 燃焼性試験によった。サンプル形状は127mm×12.7mm×0.8mm (1/32インチ) とした。

#### 【 0 0 6 9 】

##### ii) 誘電率、Q値

摂動法により、測定周波数: 2GHz、5GHz、10GHzにて誘電率を求め、Q値を算出した。サンプル形状は90mm×1.5mm×0.8mmとした。

【0070】

iii) 体積抵抗率

JIS C 6481に準拠して求めた。サンプル形状は、電極部の径50mm、厚み $t = 0.8\text{mm}$ とした。

【0071】

iv) 吸水率 (%)

吸水条件は $60^{\circ}\text{C}$  90%RH下48時間とした。サンプル形状は $50\text{mm} \times 50\text{mm} \times 0.8\text{mm}$ とした。

【0072】

v) 線膨張係数 (材料厚み方向)

熱分析装置: TMA-50 (SHIMADZU) を用い、昇温条件を $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ とし、室温( $18^{\circ}\text{C}$ ) $\sim 250^{\circ}\text{C}$ で、エア中で測定した。サンプル形状は $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 0.8\text{mm}$ とした。

【0073】

vi) 曲げ強度

万能荷重試験機: AGS1000D (SHIMADZU) を用い、JIS C 6481に準拠して求めた。サンプル形状は $40\text{mm} \times 25\text{mm} \times 0.8\text{mm}$ とした。

【0074】

vii) 銅箔ピール強度

万能荷重試験機: AGS1000D (SHIMADZU) を用い、JIS C 6481に準拠して求めた。サンプル形状は $100\text{mm} \times 25\text{mm} \times 0.8\text{mm}$  (銅箔部分は $100\text{mm} \times 10\text{mm}$ ) とした。

【0075】

viii) 分解開始温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )

熱分析装置: DTG-50 (SHIMADZU) を用い、昇温条件を $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ とし、室温( $18^{\circ}\text{C}$ ) $\sim 800^{\circ}\text{C}$ で、エア中で測定した。サンプル形状は $5\text{mm} \times 5\text{mm} \times 0.8\text{mm}$ とした。

【0076】

ix) 腐食性試験 (不純物イオンによる)

40℃90%RH下、250V（直流）を1000時間、銅線（0.06mm径）に印加したとき、銅線断線および腐食の有無を調べ、これらがないうきを合格とし、いずれかが発生するきを不合格とした。サンプル形状は30mm×10mm×0.8mmとした。

【0077】

【表2】



表 2

サンプルNo.	1 (比較例)	2	3	4	5	6	7	8
配合(質量比)	VB EBTBPI TBA C60 MPP-A CR900 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 難燃剤割合(質量%)	100 80 20	70 30	60 40	50 50	100 13	100 17	100 20
難燃試験	UL94 燃焼性試験	HB	V-0	V-0	V-0	HB	V-1	V-0
電気的特性	誘電率(2GHz) Q 値(2GHz) 体積抵抗率(Ωcm)	3.33 220 3.00×10 <sup>14</sup>	3.42 243 2.50×10 <sup>14</sup>	3.43 252 2.60×10 <sup>14</sup>	3.45 254 2.40×10 <sup>14</sup>	3.46 237 3.20×10 <sup>14</sup>	3.44 240 2.90×10 <sup>14</sup>	3.44 242 2.30×10 <sup>14</sup>
物理物性	吸水率(%)	0.14	0.14	0.15	0.15	0.14	0.14	0.15
機械物性	線膨張係数(ppm) 曲げ強度(MPa) 曲げ弾性率(GPa) 銅箔 <sup>1)</sup> 強度(N/m)	112 513 15.0 479	103 425 14.2 510	89 420 14.6 530	78 430 14.9 510	74 450 14.8 500	102 460 14.8 520	90 445 15.1 540
耐熱物性	分解開始温度(℃)	441	376	378	375	365	363	360
不純物イソ	腐食性試験	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格

EBTBPI	サイテックス BT93 (アルマベール製)	エチレンビス (テトラプロモモフタル) イミド
TBA	フレームカッタ 120G (東ソー製)	テトラプロモビスフェノール A
C60	テラージェ C30 (チッソ製)	被覆ポリリン酸アンモニウム
MPP-A	MPP-A (三和ケミカル製)	ポリリン酸メラミン
CR900	CR900 (大八化学工業製)	トリス (トリプロモネオペンチル) ホスフェート
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	フレームカッタ 610R (チッソ (株) 製)	三酸化アンチモン

特 2 0 0 0 - 0 6 8 3 6 4

【 0 0 7 8 】

【 表 3 】

表3 (表2つづき)

サンプルNo.	9	10	11	12	13	14	15	16
配合(質量比)								
VB	100	100	100	100	100	100	60	50
EBTBPI	30							
TBA		17	20	30				
C60					40			
MPP-A						40	40	50
CR900								
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15	8	10	15				
難燃剤割合 (質量%)	31.0	20.0	23.1	31.0	28.6	28.6	40.0	50.0
UL94 燃焼性試験	V-0	HB	V-0	V-0	V-1	V-1	V-1	V-0
電気的特性								
誘電率(2GHz)	3.50	3.45	3.43	3.38	3.87	3.75	3.46	3.45
Q 値(2GHz)	241	245	245	251	218	152	212	210
体積抵抗率(Ωcm)	2.50×10 <sup>14</sup>	2.80×10 <sup>14</sup>	2.30×10 <sup>14</sup>	2.50×10 <sup>14</sup>	7.50×10 <sup>13</sup>	6.50×10 <sup>13</sup>	5.80×10 <sup>13</sup>	5.40×10 <sup>13</sup>
物理物性								
吸水率(%)	0.15	0.14	0.15	0.14	0.20	0.21	0.14	0.15
機械物性								
線膨張係数(ppm)	69	103	90	73	76	79	130	145
曲げ強度(MPa)	418	465	472	445	410	420	470	440
曲げ弾性率(GPa)	15.5	14.7	14.5	14.2	13.5	13.2	14.3	13.8
銅箔T <sub>g</sub> -値強度(N/m)	530	460	480	490	470	440	490	520
耐熱物性								
分解開始温度 (℃)	362	340	337	333	313	327	307	305
不純物イオン	合格	合格	合格	合格	不合格	不合格	合格	合格
腐食性試験								

EBTBPI サイテックス BT93 (アルマベール製) エチレンビス (テトラプロプロモフタル) イミド

TBA フレームカット 120G (東ソー製) テトラプロプロモビスフェノール A

C60 テラージュ C30 (チッソ製) 被覆ポリリン酸アンモニウム

MPP-A MPP-A (三和ケミカル製) ポリリン酸メラミン

CR900 CR900 (大八化学工業製) トリス (トリプロプロモネオペンチル) ホスフェート

Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> フレームカット 610R (チッソ (株) 製) 三酸化アンチモン

【 0 0 7 9 】

【表 4】

サンプル No.	誘電率		
	2GHz	5GHz	10GHz
1 (比較例)	3.33	3.31	3.12
4*	3.43	3.41	3.26
8*	3.44	3.41	3.25
11*	3.43	3.39	3.21
13	3.87	3.7	3.4
14	3.75	3.68	3.34
16	3.45	3.38	3.19

\* 好適例

【 0 0 8 0 】

【表 5】

サンプル No.	Q 値		
	2GHz	5GHz	10GHz
1 (比較例)	220	183	163
4*	252	210	190
8*	242	200	180
11*	245	199	181
13	218	175	158
14	152	128	115
16	210	174	157

\* 好適例

【 0 0 8 1 】

表 2、3 より、添加型難燃剤の添加により、難燃レベルが向上することがわかる。なお、サンプル No. 6、No. 10 は、比較サンプル No. 1 と同じ HB であるが、燃焼時間の短縮がみられ、明らかに改善していることがわかった。また、これらのサンプルは難燃剤あるいは難燃助剤の添加量が比較的少ないものであり、これらの添加量を制御することによって V-1、V-0 への移行が可能である。特に、本発明で好ましいとされる臭素化芳香族系難燃剤を用いると、誘電特性を低

下させることなく、難燃化が可能になる。また、機械物性、耐熱物性、腐食性などの他の特性も良好である。

## 【 0 0 8 2 】

さらに、詳述する。

## 【 0 0 8 3 】

難燃試験に関しては、臭素化芳香族系難燃剤による難燃は20%（質量百分率）の添加でUL-94 V-1、30%（質量百分率）の添加でV-0を厚み1/32インチ（0.8mm）で取得することができる。また、臭素化芳香族系難燃剤と難燃助剤三酸化アンチモンの併用による難燃は20%（質量百分率）の添加でUL-94 V-1、23%（質量百分率）の添加でV-0を厚み1/32インチ（0.8mm）で取得することができる。

## 【 0 0 8 4 】

誘電特性の高周波特性に関しては、臭素化芳香族系難燃剤、臭素化芳香族系難燃剤と三酸化アンチモンの併用による難燃処方では難燃化されていないポリビニルベンジルエーテル化合物のみの組成と比較すると、Q値が2～10GHzの高周波領域において10～15%の向上が見られた（表5、図2）。また、誘電率も難燃化されていないポリビニルベンジルエーテル化合物のみの組成と比較してもほとんど上昇していないことがわかる（表4、図1）。これに対し、他の難燃剤による難燃処方では誘電率が上がってしまうか、Q値が低下してしまう現象が見られることがあり、臭素化芳香族系難燃剤に比べて好ましくない。このようなことから、臭素化芳香族系難燃剤を用いた処方は、誘電特性の劣化がなく、むしろQ値は向上効果が得られる上で難燃化できるものであり、特に高周波材料として優れた処方である。

## 【 0 0 8 5 】

耐熱物性に関しては臭素化芳香族系難燃剤、臭素化芳香族系難燃剤と三酸化アンチモンの併用による難燃処方では難燃化されていないポリビニルベンジルエーテル化合物のみの組成と比較すると、分解開始温度は低下しているが、実際は効果的に難燃化するためにはベースレジンよりも低い温度から分解を開始する必要がある、むしろ有効である。

## 【 0 0 8 6 】

しかしながら、他の難燃剤と比較すると高い温度まで分解せず、なおかつ電子部品、配線基板に要求される耐熱レベル（260～350℃で数秒レベル）をクリアしており、臭素化芳香族系難燃剤の使用は有利である。

【 0 0 8 7 】

機械物性に関しては、臭素化芳香族系難燃剤による難燃処方では、硬化物の線膨張係数は配合量によって変化するが、10～50%低減することができる。これは、信頼性、耐熱試験等において高寿命化の大きな利点となる。

【 0 0 8 8 】

腐食性に関しては、臭素化芳香族系難燃剤では、材料の腐食性を劣化させることなく難燃化ができる。

【 0 0 8 9 】

【発明の効果】

本発明によれば、硬化物としたときの良好な誘電特性を維持したままで、難燃化を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

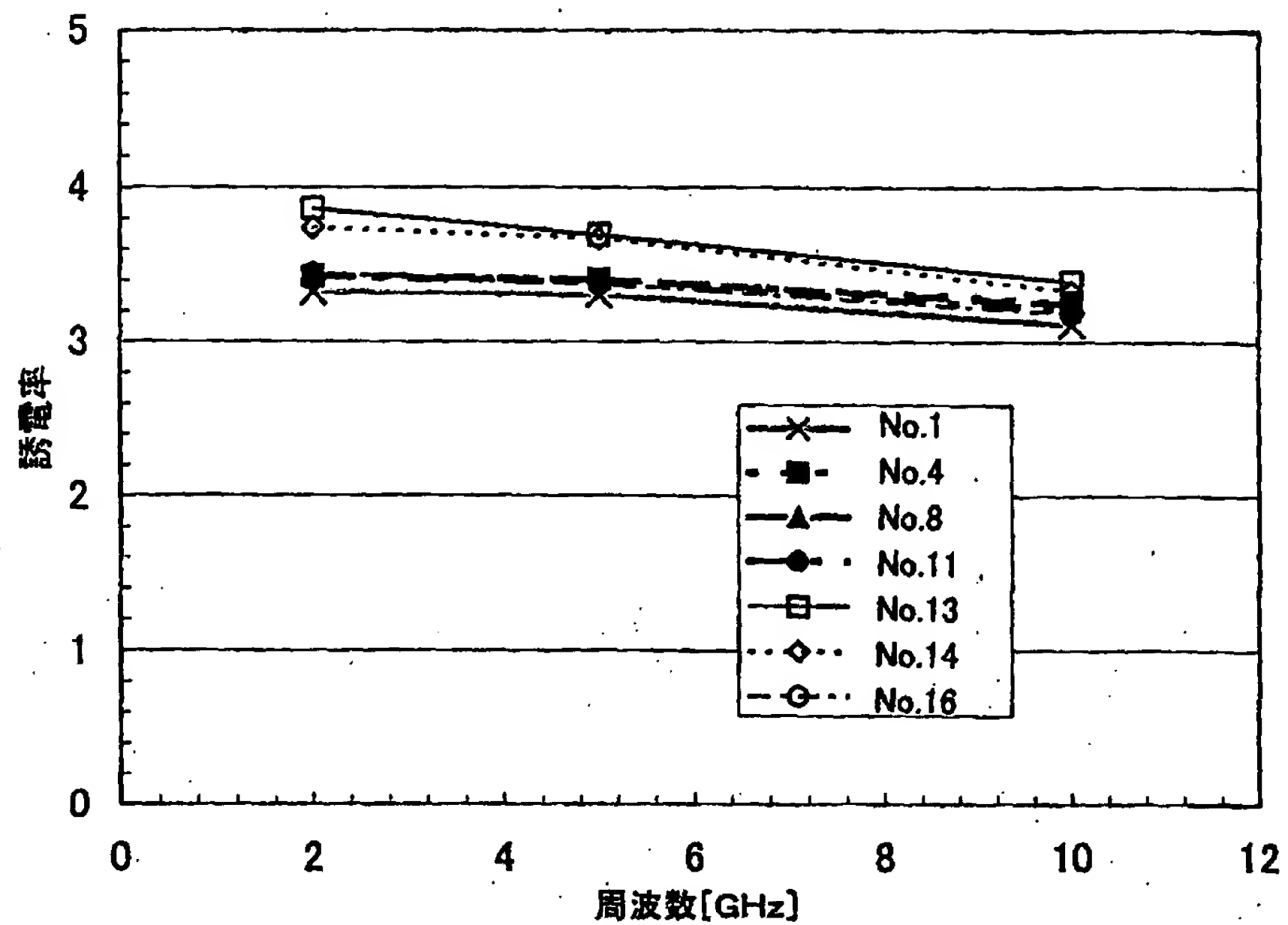
本発明の組成物から得られる積層板の誘電率の周波数特性を示すグラフである。

【図 2】

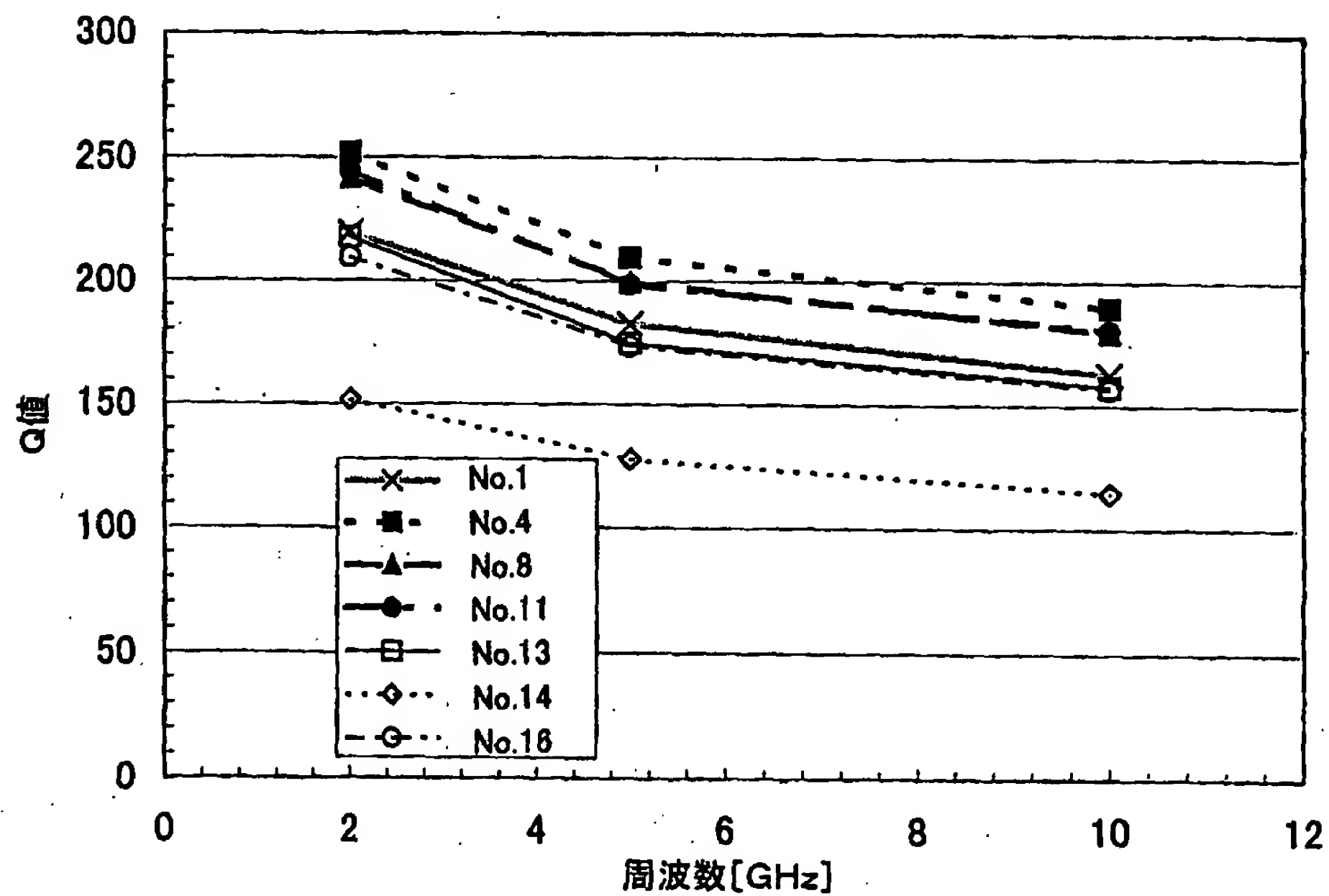
本発明の組成物から得られる積層板のQ値の周波数特性を示すグラフである。

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 硬化物としたときの良好な誘電特性を維持したままで、難燃化が可能となる硬化性難燃化ポリビニルベンジルエーテル樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 ポリビニルベンジルエーテル化合物と、添加型難燃剤（特に臭素化芳香族系難燃剤）、または添加型難燃剤と難燃助剤の両者とを含有する硬化性難燃化ポリビニルベンジルエーテル樹脂組成物。

【選択図】 なし



特 2 0 0 0 - 0 6 8 3 6 4

## 認定・付加情報

・ 特許出願の番号	特願 2 0 0 0 - 0 6 8 3 6 4	
受付番号	5 0 0 0 0 2 9 4 1 3 8	
・ 書類名	特許願	
担当官	第六担当上席	0 0 9 5
作成日	平成 1 2 年 3 月 1 4 日	

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】

平成 1 2 年 3 月 1 3 日

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003067]

1. 変更年月日 1990年 8月30日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都中央区日本橋1丁目13番1号  
氏 名 ティーディーケイ株式会社

日本国特許庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

F066013

18

JC862 U.S. PTO  
09/748261  
12/27/00

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

2000年 3月13日

出願番号  
Application Number:

特願2000-068366

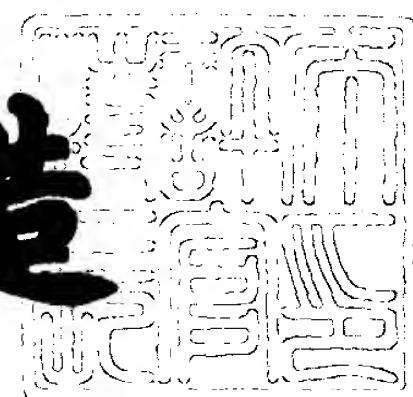
出願人  
Applicant(s):

ティーディーケー株式会社

2000年 8月18日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3066431

【書類名】	特許願
【整理番号】	2000P069
【あて先】	特許庁長官 殿
【国際特許分類】	C07C 43/215
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケー イ株式会社内
【氏名】	川畑 賢一
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケー イ株式会社内
【氏名】	大川 博茂
【特許出願人】	
【識別番号】	000003067
【氏名又は名称】	ティーディーケー株式会社
【代表者】	澤部 肇
【代理人】	
【識別番号】	100082865
【弁理士】	
【氏名又は名称】	石井 陽一
【電話番号】	3839-0367
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	007146
【納付金額】	21,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	明細書 1
【物件名】	要約書 1
【プルーフの要否】	要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 硬化性ポリビニルベンジルエーテル樹脂組成物の製造方法および硬化性ポリビニルベンジルエーテル樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリビニルベンジルエーテル化合物を溶解可能な溶剤に溶解したポリビニルベンジルエーテル化合物を得、これを含む組成物を得る硬化性ポリビニルベンジルエーテル樹脂組成物の製造方法。

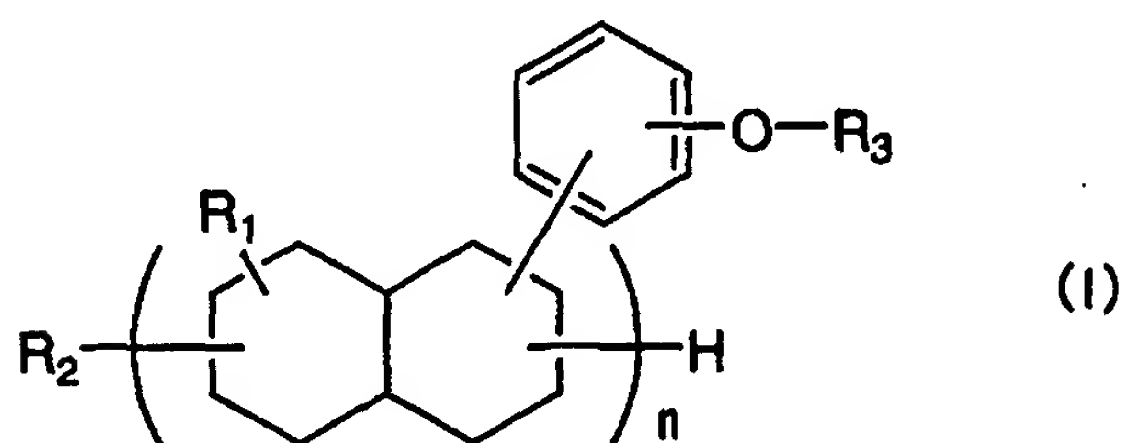
【請求項 2】 ポリビニルベンジルエーテル化合物を溶解可能な溶剤に溶解させ、その後溶剤を除去したポリビニルベンジルエーテル化合物を得、このようにして得られたポリビニルベンジルエーテル化合物を含む組成物を得る硬化性ポリビニルベンジルエーテル樹脂組成物の製造方法。

【請求項 3】 前記組成物の硬化物が低誘電正接化する請求項 1 または 2 の硬化性ポリビニルベンジルエーテル樹脂組成物の製造方法。

【請求項 4】 前記溶剤の誘電率が 2 ～ 1 6 である請求項 1 ～ 3 のいずれかの硬化性ポリビニルベンジルエーテル樹脂組成物の製造方法。

【請求項 5】 ポリビニルベンジルエーテル化合物が下記式（1）で表される請求項 1 ～ 4 のいずれかの硬化性ポリビニルベンジルエーテル樹脂組成物の製造方法。

【化 1】



〔式（1）中、 $R_1$ はメチル基またはエチル基を表し、 $R_2$ は水素原子または炭素数 1 ～ 1 0 の炭化水素基を表し、 $R_3$ は水素原子またはビニルベンジル基（ただし、水素原子とビニルベンジル基とのモル比は 6 0 : 4 0 ～ 0 : 1 0 0）を表し、 $n$ は 2 ～ 4 の数である。〕

【請求項 6】 硬化物の周波数 2 GHz での Q 値が 2 5 0 以上である請求項 1 ～ 5 のいずれかの製造方法で得られた硬化性ポリビニルベンジルエーテル樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、硬化物としたときの誘電特性の向上を図ることができるポリビニルベンジルエーテル化合物を含有する硬化性ポリビニルベンジルエーテル樹脂組成物およびその製造方法に関するものであり、詳しくはポリビニルベンジルエーテル化合物から得られる樹脂の特徴である高周波特性、耐熱性、低吸水性等の特徴を損なわず、電子機器、電子部品、回路基板に要求される高 Q 化を実現する硬化性ポリビニルベンジルエーテル樹脂組成物およびその製造方法に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

従来、熱硬化性樹脂は接着、注型、コーティング、含浸、積層、成形等に幅広く利用されている。しかしながら、近年は用途が多種多用となっており、さらにその要求される特性も年々厳しくなっているのが実情であり、その場合、従来から使用されている樹脂では対応できない場合が多々ある。特に電子機器、電子部品、回路基板等の電気、電子産業分野においては高周波化、高耐熱化、高信頼性化が求められている。

【0 0 0 3】

例えば、プリント配線板においては伝播速度の高速化（高周波化）に伴う低誘電率、低誘電正接（高 Q）化、鉛レス半田使用による高耐熱化、特性インピーダンスのドリフトを抑制するために誘電特性が温度、湿度に対して依存性の少ないことが要求されている。

【0 0 0 4】

また、電子部品においても使用される携帯電話、パソコン等の高周波化に伴い、100MHz～10GHz という周波数領域において低誘電率化、低誘電正接（高 Q）化

が求められており、プリント配線板と同じ理由で高耐熱化、特性インピーダンスのドリフトを抑制するために誘電特性が温度、湿度に対して依存性の少ないことが要求されている。

【 0 0 0 5 】

現在、市場にて主に使用されている樹脂としてはフェノール樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリフェニレンオキサイド（エーテル）樹脂、ビスマレイミドトリアジン（シアネートエステル）樹脂等が挙げられるが、これらの樹脂は、

- i) 低誘電正接、低誘電率
- ii) 耐熱性
- iii) 低吸水性
- iv) 誘電特性の温度、湿度依存性

を完全に満足するものではない。

【 0 0 0 6 】

上記課題を解決するために、特開平9-31006号公報には、「ポリビニルベンジルエーテル化合物およびその製造方法」が開示されており、硬化物としたとき、広い周波数領域で良好で一定で、なおかつ温度や吸湿性に依存しにくい誘電特性をもち、さらに耐熱性に優れるポリビニルベンジルエーテル化合物が提案されている。

【 0 0 0 7 】

上記公報では、ポリビニルベンジルエーテル化合物を、所定のポリフェノールとビニルベンジルハライドとを、極性中性溶媒中で、アルカリ金属水酸化物を脱塩酸剤として用い反応させるか、あるいは相間移動触媒（例えば第4級アンモニウム塩）の存在下で、水／有機溶剤混合液中、アルカリ金属水酸化物を脱塩酸剤として100℃までの温度で反応させて得ることが記載されている。そして、そのようにして得られたポリビニルベンジルエーテル化合物をそのまま重合ないし硬化させて硬化物を得ている。

【 0 0 0 8 】

しかし、このような方法で得られた硬化物では、所望の誘電正接が得られず、

高周波用途に使用する材料としては不十分である。すなわち、信号の伝送損失は周波数と誘電率のルートと誘電正接の積で表され、高周波になればなるほど、誘電特性の誘電正接の低下が望まれる。

【 0 0 0 9 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、硬化物としたとき、広い周波数領域で良好で一定で、かつ温度や吸湿性に依存しにくい誘電特性を示し、さらに耐熱性にも優れるポリビニルベンジルエーテル化合物の優れた物性を損なわず、かつ誘電正接を大幅に下げること（すなわち高Q化を図ること）ができ、なおかつ100MHzから10GHzの高周波領域において、低損失で使用できる硬化性ポリビニルベンジルエーテル樹脂組成物の製造方法および硬化性ポリビニルベンジルエーテル樹脂組成物を提供することである。

【 0 0 1 0 】

【課題を解決するための手段】

上記課題は、下記の本発明によって達成された。

(1) ポリビニルベンジルエーテル化合物を溶解可能な溶剤に溶解したポリビニルベンジルエーテル化合物を得、これを含む組成物を得る硬化性ポリビニルベンジルエーテル樹脂組成物の製造方法。

(2) ポリビニルベンジルエーテル化合物を溶解可能な溶剤に溶解させ、その後溶剤を除去したポリビニルベンジルエーテル化合物を得、このようにして得られたポリビニルベンジルエーテル化合物を含む組成物を得る硬化性ポリビニルベンジルエーテル樹脂組成物の製造方法。

(3) 前記組成物の硬化物が低誘電正接化する上記(1)または(2)の硬化性ポリビニルベンジルエーテル樹脂組成物の製造方法。

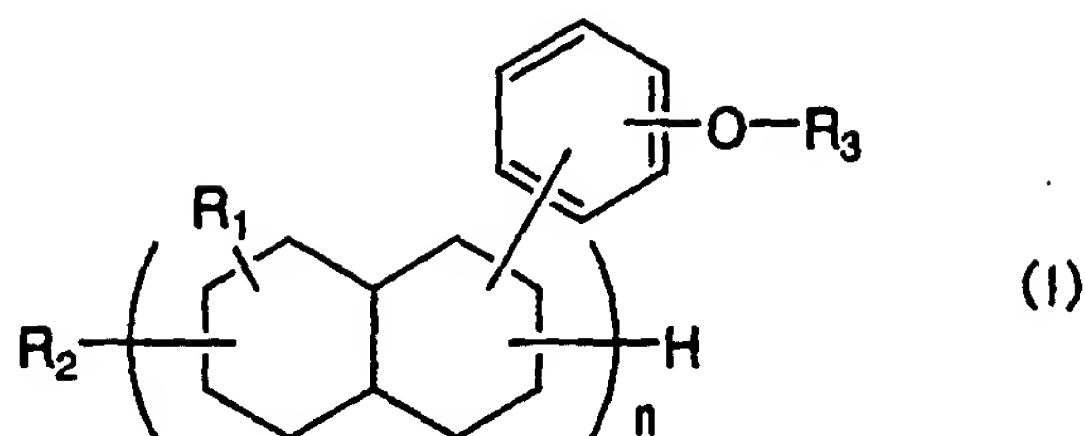
(4) 前記溶剤の誘電率が2～16である上記(1)～(3)のいずれかの硬化性ポリビニルベンジルエーテル樹脂組成物の製造方法。

(5) ポリビニルベンジルエーテル化合物が下記式(1)で表される上記(1)～(4)のいずれかの硬化性ポリビニルベンジルエーテル樹脂組成物の製造方法。



【 0 0 1 1 】

【化 2】



【 0 0 1 2 】

〔式（１）中、 $R_1$ はメチル基またはエチル基を表し、 $R_2$ は水素原子または炭素数１～１０の炭化水素基を表し、 $R_3$ は水素原子またはビニルベンジル基（ただし、水素原子とビニルベンジル基とのモル比は６０：４０～０：１００）を表し、 $n$ は２～４の数である。〕

（６） 硬化物の周波数２GHzでのＱ値が２５０以上である上記（１）～（５）のいずれかの製造方法で得られた硬化性ポリビニルベンジルエーテル樹脂組成物。

【 0 0 1 3 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明においては、ポリビニルベンジルエーテル化合物を溶解可能な溶剤に溶解させ、その後、好ましくは溶剤を除去して、溶剤処理したポリビニルベンジルエーテル化合物を得ている。このようなポリビニルベンジルエーテル化合物は、溶剤が完全に除去されていてもよいし、一部溶剤が残存していてもよい。そして、このようなポリビニルベンジルエーテル化合物を用いて、硬化性ポリビニルベンジルエーテル樹脂組成物を調製している。このように溶剤処理したポリビニルベンジルエーテル化合物を用いているため、硬化物としたとき、そのような処理を行わないものを用いたときに比べて、広い周波数領域、特に１００MHz～１０GHzの高周波領域において誘電特性に優れたものとなる。特に高周波領域における高Ｑ化（すなわち低誘電正接化）が実現する。これは、ポリビニルベンジルエー

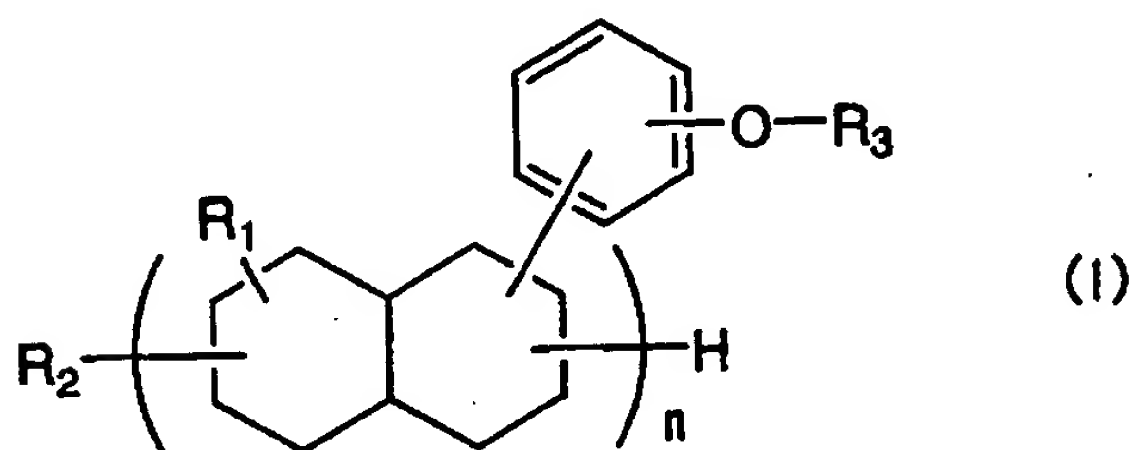
テル化合物の分子同士が溶剤の介在によってその配列がときほぐされるなどするためであり、これが原因となって、硬化物としたときにQ値が向上すると考えられる。

【0014】

本発明に用いるポリビニルベンジルエーテル化合物としては、式(1)で表されるものが好ましい。

【0015】

【化3】



【0016】

式(1)中、 $R_1$ はメチル基またはエチル基を表す。

【0017】

$R_2$ は水素原子または炭素数1～10の炭化水素基を表す。 $R_2$ で表される炭化水素基は、各々置換基を有していてもよいアルキル基、アラルキル基、アリール基、等である。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等であり、アラルキル基としてはベンジル基等であり、アリール基としてはフェニル基等である。

【0018】

$R_3$ は水素原子またはビニルベンジル基を表し、水素原子は式(1)の化合物を合成する場合の出発化合物に由来するものであり、水素原子とビニルベンジル基とのモル比は60：40～0：100が好ましく、より好ましくは40：60～0：100である。

【0019】

$n$ は2～4の数である。

## 【 0 0 2 0 】

なお、 $R_3$ の水素原子とビニルベンジル基とのモル比を上記範囲とすることにより、硬化反応を十分に進行させることができ、また十分な誘電特性を得ることができる。これに対し、 $R_3$ が水素原子である未反応物が多くなると硬化反応が十分に進行しなくなり、十分な誘電特性が得られなくなる。

## 【 0 0 2 1 】

式（1）で表される化合物の具体例を $R_1$ 等の組合せで以下に示すが、これらに限定されるものではない。

## 【 0 0 2 2 】

## 【化 4】

化合物 No.	$R_1$	$R_2$	$R_3$	n
			H:ビニルベンジル(モル比)	
1	メチル	炭素数 1~10 のアルキル基*	0:100	3
2	メチル	炭素数 1~10 のアルキル基*	5:95	3
3	メチル	炭素数 1~10 のアルキル基*	60:40	3
4	メチル	炭素数 1~10 のアルキル基*	40:60	3
5	メチル	炭素数 1~10 のアルキル基*	20:80	3

\*) アラルキル基などを含め、炭素数 1~10 の範囲にあるアルキル基が混在したもの

## 【 0 0 2 3 】

式（1）で表される化合物は、式（1）において $R_3=H$ であるポリフェノールと、ビニルベンジルハライドとを反応させることにより得られる。この詳細については、特開平 9 - 3 1 0 0 6 号公報の記載を参照することができる。

## 【 0 0 2 4 】

ポリフェノールとビニルベンジルハライドとの反応は、特に制限されるものではないが、例えばポリフェノールとビニルベンジルハライドとを、極性中性溶媒中、アルカリ金属水酸化物を脱塩酸剤として用い反応させる方法（方法 I）によるか、あるいは相間移動触媒、例えば第 4 級アンモニウム塩の存在下で、上記ポリフェノールとビニルベンジルハライドとを、水／有機溶剤混合液中、アルカリ金属水酸化物を脱塩酸剤として 1 0 0℃までの温度で反応させる（方法 II）により、ポリビニルベンジルエーテル化合物を得ることができる。

## 【 0 0 2 5 】

ポリフェノールは、市販されているものを利用することができ、例えば日本石油化学社製 PP-700-300、PP-1000-180 等が挙げられる。

## 【0026】

ビニルベンジルハライドとしては、p-ビニルベンジルクロライド、m-ビニルベンジルクロライド、p-ビニルベンジルクロライドとm-ビニルベンジルクロライドとの混合体、p-ビニルベンジルブロマイド、m-ビニルベンジルブロマイドおよびp-ビニルベンジルブロマイドとm-ビニルベンジルブロマイドとの混合体等が挙げられる。中でも好ましくは、p-ビニルベンジルクロライド、およびp-ビニルベンジルクロライドとm-ビニルベンジルクロライドとの混合体がよい。p-ビニルベンジルクロライドを使用すると、対称性がよくなり、高融点、高軟化点のポリビニルベンジルエーテル化合物が得られる。また、p-ビニルベンジルクロライドとm-ビニルベンジルクロライドとの混合体を使用すると、低融点、低軟化点のポリビニルベンジルエーテル化合物が得られ、作業性が良好となる。

## 【0027】

ポリフェノールとビニルベンジルハライドとの配合割合は、適宜設計することができるが、例えばモル比として、ポリフェノール：ビニルベンジルハライド＝100：40～100：120であることができる。

## 【0028】

極性中性溶媒としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジオキサン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、1,3-ジメトキシプロパン、1,2-ジメトキシプロパン、テトラメチレンスルホン、ヘキサメチルホスホアミド、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトンおよびこれらの混合物が挙げられる。有機溶剤もこのような中から選択することができる。

## 【0029】

アルカリ金属水酸化物としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムおよびこれらの混合物等が挙げられる。アルカリ金属水酸化物の配合割合は、例えばフェ

ノール性水酸基 1 モルに対して 1.1 ~ 2.0 倍モル程度がよい。

【 0 0 3 0 】

反応温度および反応時間は、それぞれ 3 0 ~ 1 0 0 °C で、0.5 ~ 2 0 時間で  
あればよい。

【 0 0 3 1 】

なお、上記方法で本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物を製造した場合、ポリフェノールとビニルベンジルハライドの配合設計により、出発原料の一つであるポリフェノールにおけるフェノール性水酸基が、すべてビニルベンジル基に置換させないものを作ることができる。この場合、上記反応により得られるものは、ポリビニルベンジルエーテル化合物とポリフェノールとの混合体である。本発明においては、特定割合以下、すなわち両者に対して 6 0 モル % 以下であれば、このポリフェノールは存在していてもよい。しかし、6 0 モル % を超えると、後に行う硬化反応が十分に達成されず、また良好な誘電特性を示さなくなるので好ましくない。

【 0 0 3 2 】

ポリフェノール水酸基のビニルベンジル基への置換率は、4 0 ~ 1 0 0 モル %、好ましくは 6 0 ~ 1 0 0 モル % である。この置換率は、当然のことながら高ければ高いほど望ましい。この置換率は、ポリフェノールと、ビニルベンジルハライドとの配合設計により適宜調整することができる。

【 0 0 3 3 】

ポリフェノールの存在が許されない場合は、ポリフェノールとビニルベンジルハライドとの配合設計および適当な手段、例えば溶媒 / 非溶媒系の組み合わせによる再沈殿精製法により未反応原料等を除去すればよい。

【 0 0 3 4 】

本発明において、ポリビニルベンジルエーテル化合物を溶解させるのに使用される溶剤は、ポリビニルベンジルエーテル化合物が溶解可能なものであればいずれであってもよいが、ポリビニルベンジルエーテル化合物の溶解度が溶剤 1 0 0 g に対し 2 0 g 以上であるものが好ましい。特に、誘電率  $\epsilon$  が 2 ~ 1 6 である溶剤が好ましい。

## 【0035】

一般的に溶剤の分極のしやすさをあらわす尺度のひとつとして誘電率は使用される。誘電率は2枚の電極の間にはさまれた溶媒に電場をかけた時の電位差  $E$  と真空中の2枚の電極間に何も無い場合の電位差  $E_0$  から、

$$\varepsilon = E / E_0$$

として求められる。溶媒の誘電率とその溶媒への極性物質の溶解のしやすさは、一般的によく対応する。

## 【0036】

以下に、本発明に限らず、一般的に使用する溶剤の種類および誘電率を示す。

## 【0037】

【表1】

溶剤	誘電率	ポリビニルベンジルエーテル 化合物の溶解性
ヘキサン	1.89	不溶
ジオキサン	2.227	良好
トルエン	2.24	良好
ベンゼン	2.3	良好
o-キシレン	2.266	良好
m-キシレン	2.334	良好
p-キシレン	2.27	良好
テトラヒドロフラン	5.4	良好
メチルイソブチルケトン	13.11	良好
メチルエチルケトン	15.45	良好
アセトン	21.45	難あり
メタノール	32.35	不溶

## 【0038】

なお、上記表の下に行けば行くほど極性溶媒である。また、上記表から明らかのように、ポリビニルベンジルエーテル化合物は誘電率2～16の溶媒に溶解性を示すことがわかる。

## 【0039】

ポリビニルベンジルエーテル化合物の誘電率は2.5～2.6であり、誘電率

の近い溶媒によく溶解し、また、誘電率のある程度高い溶媒に対しても極性溶媒であることから溶解すると考えられる。

## 【 0 0 4 0 】

上記表中の溶解性が良好であるレベルは溶解度が溶剤 1 0 0 g に対し 2 0 g 以上のレベルである。

## 【 0 0 4 1 】

なお、上記表中の不溶レベルは溶解度が溶剤 1 0 0 g に対し 1 g 以下のレベルであり、難ありは溶剤 1 0 0 g に対し 1 g 超 2 0 g 未満のレベルである。

## 【 0 0 4 2 】

したがって、本発明では、上記表の中から、ポリビニルベンジルエーテル化合物が可溶性を示す溶剤を選択して使用すればよい。

## 【 0 0 4 3 】

ポリビニルベンジルエーテル化合物の溶剤への溶解ないし分散する方法としては、溶液ないし分散液を攪拌、もしくは揺動させる方法であればよく、溶解ないし分散時間を短縮させるために加熱、超音波等を併用してもよい。

## 【 0 0 4 4 】

その後、溶液ないし分散液を乾燥させ、溶液ないし分散液中の溶剤を少なくとも一部除去することが好ましい。

## 【 0 0 4 5 】

本発明の組成物は、溶剤処理したポリビニルベンジルエーテル化合物を含有するものであり、用いるポリビニルベンジルエーテル化合物をすべて溶剤処理したものとすることが好ましいが、質量百分率でポリビニルベンジルエーテル化合物全体の 8 0 % 以下であれば、溶剤処理をしないものを用いてもよい。

## 【 0 0 4 6 】

本発明の組成物において、ポリビニルベンジルエーテル化合物は、溶剤処理の有無を除いて、単独で使用しても 2 種類以上を併用してもよい。

## 【 0 0 4 7 】

本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物は、そのみを樹脂材料として重合して用いてもよく、他のモノマーと共重合させて用いてもよく、さらには、他

の樹脂と組み合わせて使用することができる。

【0048】

共重合可能なモノマーとしては、例えばスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、ジビニルベンジルエーテル、アリルフェノール、アリルオキシベンゼン、ジアリルフタレート、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、ビニルピロリドン等が挙げられる。これらのモノマーの配合割合は、ポリビニルベンジルエーテル化合物に対して、質量百分率で2～50%程度である。

【0049】

また、組み合わせて使用することが可能な樹脂としては、例えばビニルエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、マレイミド樹脂、ポリフェノールのポリシアナート樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ビニルベンジル化合物等の熱硬化性樹脂や、例えばポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホン、ポリアセタール、ジシクロペンタジエン系樹脂等の熱可塑性樹脂がある。その配合割合は、質量百分率で、本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物に対して5～90%程度である。中でも好ましくは、ビニルエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、マレイミド樹脂、ポリフェノールのポリシアナート樹脂、エポキシ樹脂およびこれらの混合物からなる群から選ばれる少なくとも1種である。

【0050】

本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物自体、あるいはこの化合物と他のモノマーまたは熱硬化性樹脂とを含有してなる硬化性樹脂組成物の重合および硬化は、公知の方法で行うことができる。硬化は、硬化剤の存在下または不存在下のいずれでも可能である。硬化剤としては、例えば過酸化ベンゾイル、メチルエチルケトンパーオキシド、ジクミルパーオキシド、*t*-ブチルパーベンゾエート等の公知のラジカル重合開始剤を使用することができる。使用量は、質量で、ポリビニルベンジルエーテル化合物100部に対して0～10部である。

【0051】

硬化温度は、硬化剤の使用の有無および硬化剤の種類によっても異なるが、十分に硬化させるためには、20～250℃、好ましくは50～250℃である。

【0052】



また、硬化の調整のために、ハイドロキノン、ベンゾキノン、銅塩等を配合してもよい。

【 0 0 5 3 】

本発明の組成物は、電子機器、電子部品、回路基板用の材料として使用されるが、成形用材料、粉体塗料としてはペレット（粉末）状で、接着材料、注型材料、レジスト等の絶縁材料としては、ワニスまたはペースト状で使用されるなど、種々の形態が可能である。

【 0 0 5 4 】

このような材料を得る場合、ポリビニルベンジルエーテル化合物を混練すればよい。ポリビニルベンジルエーテル化合物の混練方法については混練機、ニーダ、ボールミル、攪拌機、ロール等の既知の機械による既知の方法を必要に応じて使用すればよい。

【 0 0 5 5 】

さらに、電気的特性の向上や機械的、物理物性の改良、材料形態の必要性に応じ、各種充填剤を混練し、複合材料とすることができる。具体的には酸化チタン等の誘電材料、フェライト、軟磁性金属等の磁性材料、シリカ、アルミナ、ジルコニア、チタン酸カリウムウイスカ、チタン酸バリウムウイスカ、酸化亜鉛ウイスカ、ガラス繊維、ガラスビーズ、カーボン繊維、酸化マグネシウム（タルク）等が挙げられ、必要とされる特性に応じて使い分ける。

【 0 0 5 6 】

さらにガラスクロス等のクロス材料に上記ペーストを含浸することにより、プリプレグを得ることができ、さらにこれを用いて積層板、銅等の金属を貼りつけた金属箔付積層板とすることができる。

【 0 0 5 7 】

クロス材料としてはガラス、アラミド、石英、ポリエチレン等が挙げられる。

【 0 0 5 8 】

また、金型中にて加熱硬化することにより任意の形の成形品を作成することが可能であり、電子機器、電子部品、回路基板用材料として広範囲に使用することができる。

## 【 0 0 5 9 】

上記充填剤、クロス材料は必要に応じ、絶縁コーティング処理やシラン化合物（クロロシラン、アルコキシシラン、有機官能性シラン、シラザン）、チタネート系、アルミニウム系カップリング剤等にて表面処理を行ってもよい。

## 【 0 0 6 0 】

## 【実施例】

以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

## 【 0 0 6 1 】

## 実施例 1

温度調節器、攪拌装置、冷却コンデンサーおよび滴下ロートを備えた 1 リットルの 4 つ口フラスコに、ポリフェノールとして日本石油化学社製 P P - 7 0 0 - 3 0 0 を 7 9 . 3 g ( 0 . 2 5 当量 )、ビニルベンジルハライドとしてセイミケミカル社製ビニルベンジルクロライド CMS - AM ( m - / p - 異性体 : 3 0 / 7 0 質量 % 混合物 ) 4 2 . 7 g ( 0 . 2 8 当量 )、テトラ n - ブチルアンモニウムブロマイド 2 . 4 g、2,4 - ジニトロフェノール 0 . 0 3 8 g、メチルエチルケトン 2 0 0 g を仕込み、攪拌溶解し、液温を 7 5 ° C にし、水酸化ナトリウム水溶液 ( 水酸化ナトリウム 2 0 g ( 0 . 5 当量 ) / 水 2 0 g ) を 2 0 分間で滴下し、さらに 7 5 ° C で 4 時間攪拌を続けた。次に、1 0 % 塩酸水溶液でフラスコ内容物を中和した後、トルエン 1 0 0 g を追加し、有機層を 3 0 0 m l の水で 3 回洗浄し、メチルエチルケトン、トルエンを減圧除去した後、反応物を 3 0 0 m l のメタノールに沈澱させた結果、収率 9 5 % で軟化点 8 7 ° C のポリビニルベンジルエーテル化合物を得た。この化合物は、式 ( 1 ) において、 $R_1$  がメチル基、 $R_2$  が炭素数 1 ~ 1 0 のアルキル基 ( ベンジル基等のアラルキル基であってもよく、これらを含め、炭素数 1 ~ 1 0 の範囲にあるアルキル基が混在したもの )、 $n$  が 3 である。また、 $R_3$  の水素原子とビニルベンジル基のモル比が 0 : 1 0 0 であった。

## 【 0 0 6 2 】

生成物の確認は、液体クロマトグラフィー ( L C 分析 )、赤外線吸収スペクト

ル (IR)、<sup>1</sup>H核磁気共鳴スペクトル (NMR) で行った。フェノール性水酸基の存在の有無については、JIS K0070の中和滴定法による水酸基当量の測定によった。

## 【0063】

上記のポリビニルベンジルエーテル化合物 55 g を粉碎し、可溶性溶剤であるトルエン 45 g に溶解し、55% (質量百分率) のペーストを作成した。これを容器に入れ、90℃ 20時間にてトルエンが完全に除去されるまで乾燥した。すなわち、乾燥後のポリビニルベンジルエーテル化合物中のトルエン量はほぼ0% (質量百分率) であった。

## 【0064】

こうしてできた乾燥物を粉碎処理し、100mm×50mm×1.5mmの金型中に入れ、120℃ 30分、150℃ 30分、180℃ 30分、200℃ 30分の4段階で、 $2.94 \times 10^6 \text{ Pa}$  (30 kgf/cm<sup>2</sup>) 圧力にて加圧、加熱硬化を行った。この硬化物をサンプルNo. 1とする。

## 【0065】

サンプルNo. 1において、トルエンの代わりにm-キシレン (可溶性溶剤) を用いるほかは同様にしてサンプルNo. 2を得た。乾燥後のポリビニルベンジルエーテル化合物中のm-キシレン量は、ほぼ0% (質量百分率) であった。

## 【0066】

サンプルNo. 1において、トルエンの代わりにメチルエチルケトン (可溶性溶剤) を用いるほかは同様にしてサンプルNo. 3を得た。乾燥後のポリビニルベンジルエーテル化合物中のメチルエチルケトン量は、ほぼ0% (質量百分率) であった。

## 【0067】

サンプルNo. 1において、トルエンの代わりにアセトン (溶解性に難ありの溶剤) を用いるほかは同様にしてサンプルNo. 4を得た。乾燥後のポリビニルベンジルエーテル化合物中のアセトン量は、ほぼ0% (質量百分率) であった。

## 【0068】

サンプルNo. 1において、トルエンによる溶剤処理をすることなく、ポリビ

ニルベンジルエーテル化合物を用いるほかは同様にしてサンプルN o. 5を得た。

#### 【 0 0 6 9 】

これらの硬化物サンプルN o. 1～5を100mm×1.5mm×1.5mmの寸法に切り出し、比誘電率、誘電正接の測定を行い、Q値を求めた。測定周波数は2GHzとし、摂動法によって測定した。結果を表2に示す。

#### 【 0 0 7 0 】

【表2】

サンプルNo.	処理溶剤	溶剤の誘電率	溶解性	比誘電率	誘電正接	Q値
1(本発明)	トルエン	2.240	良好	2.552	0.00379	264
2(本発明)	m-キシレン	2.334	良好	2.549	0.00361	277
3(本発明)	メチルエチルケトン	15.45	良好	2.494	0.00383	261
4(比較)	アセトン	21.45	難あり	2.554	0.00442	226
5(比較)	無	—	—	2.556	0.00625	160

#### 【 0 0 7 1 】

合成したポリビニルベンジルエーテル化合物をそのまま用いて得られた硬化物（サンプルN o. 5）に比べ、溶解性の良好な可溶性溶剤で処理したポリビニルベンジルエーテル化合物を用いて得られた硬化物（サンプルN o. 1～3）は、そのQ値において、約63～73%の向上が見られる。一方、溶解性の悪い溶剤で処理したポリビニルベンジルエーテル化合物を用いて得られた硬化物（サンプルN o. 4）は、溶解性の良好な可溶性溶剤で処理した場合に比べ、Q値が低いことがわかる。したがって、溶解性の良好な可溶性溶剤での処理は、Q値等の誘電特性を向上させるのに有効な方法である。

#### 【 0 0 7 2 】

##### 【発明の効果】

本発明によれば、高周波領域で高Q化を図ることができ、誘電特性の改善を図ることが可能になる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 硬化物としたときの高周波領域での高Q化（低誘電正接化）のよう  
に、誘電特性の改善を図ることができる硬化性ポリビニルベンジルエーテル樹  
脂組成物と、その製造方法を提供する。

【解決手段】 ポリビニルベンジルエーテル化合物を溶解可能な溶剤に溶解  
したポリビニルベンジルエーテル化合物を得、これを含む組成物を得る硬化  
性ポリビニルベンジルエーテル樹脂組成物の製造方法。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号 特願 2 0 0 0 - 0 6 8 3 6 6  
受付番号 5 0 0 0 0 2 9 4 1 8 9  
書類名 特許願  
担当官 第六担当上席 0 0 9 5  
作成日 平成 1 2 年 3 月 1 4 日

<認定情報・付加情報>  
【提出日】

平成12年 3月13日

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003067]

1. 変更年月日 1990年 8月30日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都中央区日本橋1丁目13番1号  
氏 名 ティーディーケイ株式会社

F066015

日本国特許庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

#8

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

2000年 4月21日

出願番号

Application Number:

特願2000-121629

出願人

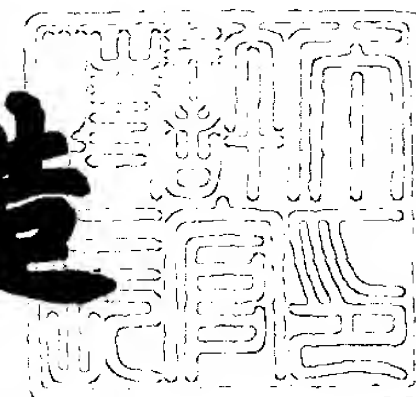
Applicant(s):

ティーディーケー株式会社

2000年 8月18日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3066433



【書類名】 特許願

【整理番号】 2000P103

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H05K 7/06  
C07C 43/215

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケ  
イ株式会社内

【氏名】 川畑 賢一

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケ  
イ株式会社内

【氏名】 佐々木 正美

【特許出願人】

【識別番号】 000003067

【氏名又は名称】 ティーディーケイ株式会社

【代表者】 澤部 肇

【代理人】

【識別番号】 100082865

【弁理士】

【氏名又は名称】 石井 陽一

【電話番号】 3839-0367

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 007146

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 硬化性ポリビニルベンジルエーテル樹脂組成物および複合誘

電体材料

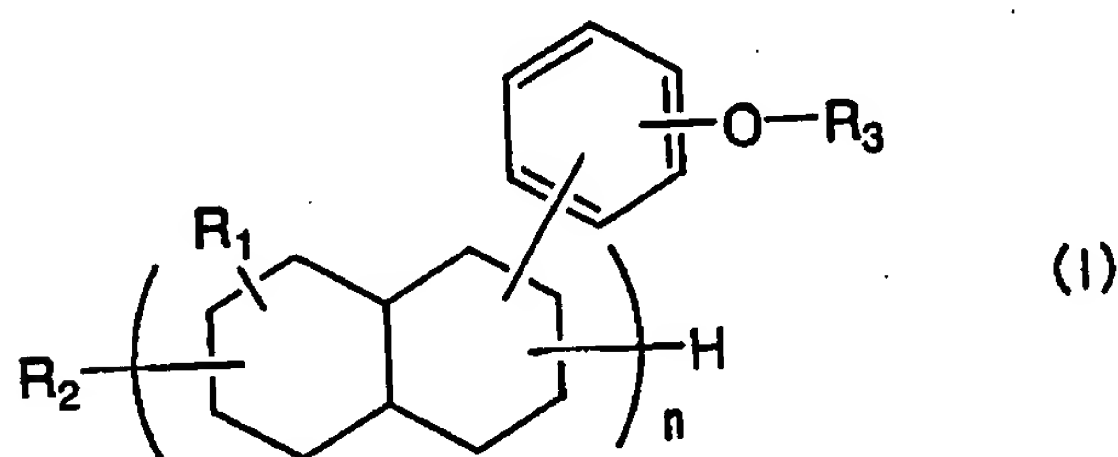
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリビニルベンジルエーテル化合物と、カップリング剤により表面処理を施した誘電体粉末とを含有する硬化性ポリビニルベンジルエーテル樹脂組成物。

【請求項 2】 カップリング剤が熱分解開始温度 250℃ 以上のアルコキシシラン系または有機官能性シラン系である請求項 1 の硬化性ポリビニルベンジルエーテル樹脂組成物。

【請求項 3】 ポリビニルベンジルエーテル化合物が式 (1) で表される請求項 1 または 2 の硬化性ポリビニルベンジルエーテル樹脂組成物。

【化 1】



〔式 (1) 中、 $R_1$  はメチル基またはエチル基を表し、 $R_2$  は水素原子または炭素数 1 ～ 10 の炭化水素基を表し、 $R_3$  は水素原子またはビニルベンジル基（ただし、水素原子とビニルベンジル基とのモル比は 60 : 40 ～ 0 : 100）を表し、 $n$  は 2 ～ 4 の数である。〕

【請求項 4】 誘電体粉末に対し、質量百分率で 0.1 ～ 6 % のカップリング剤を用いて表面処理した請求項 1 ～ 3 のいずれかの硬化性ポリビニルベンジルエーテル樹脂組成物。

【請求項 5】 さらに、難燃剤を含有する請求項 1 ～ 4 のいずれかの硬化性ポリビニルベンジルエーテル樹脂組成物。

【請求項 6】 請求項 1 ～ 4 のいずれかの硬化性ポリビニルベンジルエーテル樹脂組成物を硬化して得られ、ポリビニルベンジルエーテル化合物から得られ

た樹脂中に誘電体粉末が分散された複合誘電体材料。

【請求項 7】 請求項 5 の硬化性ポリビニルベンジルエーテル樹脂組成物を硬化して得られ、ポリビニルベンジルエーテル化合物から得られた樹脂中に誘電体粉末が分散され、かつ難燃化された複合誘電体材料。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリビニルベンジルエーテル化合物と、カップリング剤により表面処理を施した誘電体粉末とを含有する硬化性ポリビニルベンジルエーテル樹脂組成物およびそれから得られた複合誘電体材料に関し、詳しくはポリビニルベンジルエーテル化合物から得られる樹脂の特徴である高周波特性、すなわち高耐熱で、誘電率、誘電正接が一定で、低吸水性等の特徴を損なわず、電子機器、電子部品、回路基板に要求される誘電特性を実現し、高温、高温条件においても誘電率、誘電正接の変化の少ないものとするものに関するものである。さらに具体的には誘電体粉末に分解開始温度が 2 5 0 ℃ 以上のアルコキシシラン、有機官能性シランにより表面処理することに関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

近年、通信情報の急増に伴い、通信機器の小型化、軽量化、高速化が強く望まれている。これに対し、高誘電率材料の要求があり、特に携帯電話等の携帯移動体通信、衛星放送に使用される電波の周波数領域は GHz 帯の高周波領域のものが使用されている。

【0 0 0 3】

これらの通信手段として、使用される通信機器の急速な発展の中で、筐体および基板、電子部品の小型高密度実装化等が図られている。これに対応するためには耐熱性、低吸水性に優れた有機絶縁材料に誘電体粉末を分散した複合高誘電率材料の開発が必要となる。

【0 0 0 4】

一般的に、波長は、光速と周波数と誘電率との関係で下記式により表される。

波長 = 光速 / [周波数 × (誘電率)<sup>1/2</sup>]

【0005】

すなわち、材料の誘電率が大きいほど、波長が短くなり、伝送線路の低減、ひいては基板、製品の小型化が可能となる。

【0006】

さらに、伝送損失は、周波数と誘電率と誘電正接との関係で下記式で表される

伝送損失 = 係数 × 周波数 × (誘電率)<sup>1/2</sup> × 誘電正接

【0007】

したがって、高周波伝送線路においては誘電正接の低減が必要である。

【0008】

さらに、回路基板、部品の内部にコンデンサを内蔵する手法も考えられており、この場合においても複合高誘電率材料の開発が必要となる。

【0009】

一方で、有機電気絶縁材料は熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂に大別されるが、ハンダリフロー等で要求される耐熱性という点で熱硬化性樹脂が電子機器、基板にて使用されることがほとんどである。

【0010】

その熱硬化性樹脂においても要求される特性も年々厳しくなっているのが実情であり、その場合、従来から使用されている樹脂では対応できない場合が多々ある。

【0011】

例えば、プリント配線板においては伝播速度の高速化（高周波化）に伴う周波数に対する定誘電特性、鉛レス半田使用による高耐熱化、特性インピーダンスのドリフトを抑制するために誘電特性が温度、湿度に対して依存性の少ないことが要求されている。

【0012】

また、電子部品においても使用される携帯電話、パソコン等の高周波化に伴い、100MHz～10GHzという周波数領域での製品、材料開発が求められており、プリ

ント配線板と同じ理由で高耐熱化、特性インピーダンスのドリフトを抑制するために誘電特性が温度、湿度に対して依存性の少ないことが要求されている。

【 0 0 1 3 】

現在、市場にて主に使用されている樹脂としてはフェノール樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリフェニレンオキサイド（ポリフェニレンエーテル）樹脂、ビスマレイミドトリアジン（シアネートエステル）樹脂等が挙げられるが、これらの樹脂は電子部品、配線基板に要求される次の特性、すなわち、

i) 耐熱性

ii) 低吸水性

iii) 誘電特性の温度、湿度依存性（誘電率、誘電正接の高温、高湿下における変化）

を完全に満足するものではない。

【 0 0 1 4 】

上記課題を解決するために特開平9-31006号公報には、「ポリビニルベンジルエーテル化合物およびその製造方法」が開示されており、広い周波数領域で良好で一定で、なおかつ温度や吸湿性に依存しにくい誘電特性をもち、さらに耐熱性に優れるポリビニルベンジルエーテル化合物の硬化物が提案されている。

【 0 0 1 5 】

このようなポリビニルベンジルエーテル化合物に、誘電体粉末を分散させ硬化させることにより、複合誘電体有機材料の作成が可能となるが、こうして得られた複合誘電体有機材料では高温、高湿下において誘電率、誘電正接が変化してしまうことが判明した。これについて検討したところ、誘電体粉末をそのまま使用した場合のポリビニルベンジルエーテル化合物と誘電体粉末の界面の密着性に問題があることがわかった。

【 0 0 1 6 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、硬化物としたとき、広い周波数領域で良好で一定で、かつ温度や吸湿性に依存しにくい誘電特性を示し、さらに耐熱性にも優れるポリビニル

ベンジルエーテル化合物と、誘電体粉末の特性をそのまま生かすことが可能であり、高温条件下あるいは高温・高温条件下で経時させても、誘電率、誘電正接（すなわちQ値）の変化の少ない複合誘電体材料と、これを得るために用いられる硬化性ポリビニルベンジルエーテル樹脂組成物を提供することである。さらには、リフローのような高温条件下においても、誘電率、誘電正接（すなわちQ値）の変化の少ない複合誘電体材料と、これを得るために用いられる硬化性ポリビニルベンジルエーテル樹脂組成物を提供することである。また、さらには、これらにおいて、難燃化を図ることである。

【0017】

【課題を解決するための手段】

上記課題は、下記の本発明によって解決することができる。

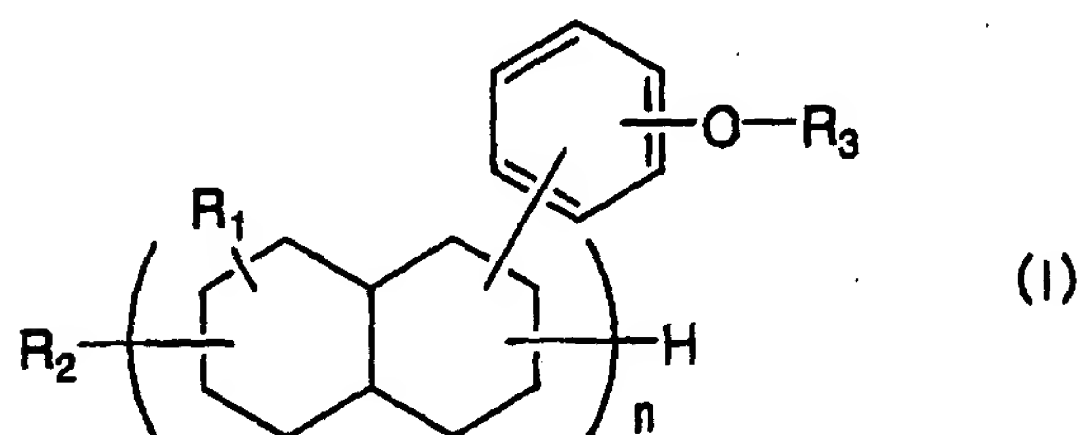
(1) ポリビニルベンジルエーテル化合物と、カップリング剤により表面処理を施した誘電体粉末とを含有する硬化性ポリビニルベンジルエーテル樹脂組成物。

(2) カップリング剤が熱分解開始温度250℃以上のアルコキシシラン系または有機官能性シラン系である上記(1)の硬化性ポリビニルベンジルエーテル樹脂組成物。

(3) ポリビニルベンジルエーテル化合物が式(1)で表される上記(1)または(2)の硬化性ポリビニルベンジルエーテル樹脂組成物。

【0018】

【化2】



【0019】

〔式(1)中、 $R_1$ はメチル基またはエチル基を表し、 $R_2$ は水素原子または炭素数1～10の炭化水素基を表し、 $R_3$ は水素原子またはビニルベンジル基（ただ

し、水素原子とビニルベンジル基とのモル比は 6 0 : 4 0 ~ 0 : 1 0 0 ) を表し、 $n$  は 2 ~ 4 の数である。]

(4) 誘電体粉末に対し、質量百分率で 0. 1 ~ 6 % のカップリング剤を用いて表面処理した上記 (1) ~ (3) のいずれかの硬化性ポリビニルベンジルエーテル樹脂組成物。

(5) さらに、難燃剤を含有する上記 (1) ~ (4) のいずれかの硬化性ポリビニルベンジルエーテル樹脂組成物。

(6) 上記 (1) ~ (4) のいずれかの硬化性ポリビニルベンジルエーテル樹脂組成物を硬化して得られ、ポリビニルベンジルエーテル化合物から得られた樹脂中に誘電体粉末が分散された複合誘電体材料。

(7) 上記 (5) の硬化性ポリビニルベンジルエーテル樹脂組成物を硬化して得られ、ポリビニルベンジルエーテル化合物から得られた樹脂中に誘電体粉末が分散され、かつ難燃化された複合誘電体材料。

#### 【 0 0 2 0 】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の硬化性ポリビニルベンジルエーテル樹脂組成物は、ポリビニルベンジルエーテル化合物と、カップリング剤により表面処理を施した誘電体粉末とを含有するものであり、本発明の複合誘電体材料は、この樹脂組成物を硬化させて得られたものである。

#### 【 0 0 2 1 】

このように、カップリング剤により表面処理を施した誘電体粉末を用いているため、複合誘電体材料において、誘電体粉末と樹脂材料との界面状態の改良を図ることができ、これらの密着性が良好になる。このため、高温条件下ないし高温・高温条件下において経時させた場合にも、誘電率、誘電正接（すなわち  $Q$  値）の変化が少なくなる。特に、熱分解開始温度 2 5 0 °C 以上のアルコキシシラン系または有機官能性シラン系のカップリング剤を用いることによって、リフロー温度のような高温条件下においても、誘電率、誘電正接の変化が少なくなる。

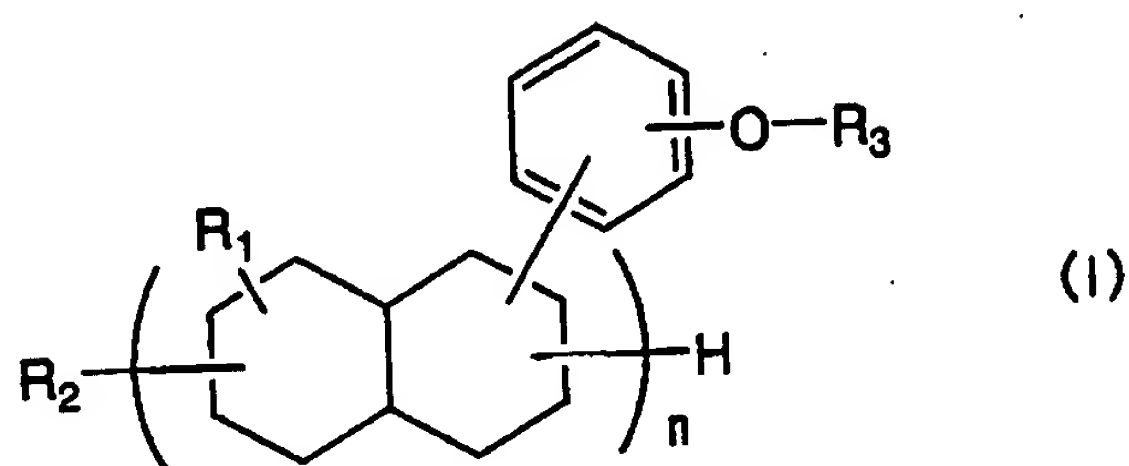
#### 【 0 0 2 2 】



本発明に用いるポリビニルベンジルエーテル化合物としては、式(1)で表されるものが好ましい。

【0023】

【化3】



【0024】

式(1)中、 $R_1$ はメチル基またはエチル基を表す。

【0025】

$R_2$ は水素原子または炭素数1～10の炭化水素基を表す。 $R_2$ で表される炭化水素基は、各々置換基を有していてもよいアルキル基、アラルキル基、アリール基、等である。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等であり、アラルキル基としてはベンジル基等であり、アリール基としてはフェニル基等である。

【0026】

$R_3$ は水素原子またはビニルベンジル基を表し、水素原子は式(1)の化合物を合成する場合の出発化合物に由来するものであり、水素原子とビニルベンジル基とのモル比は60：40～0：100が好ましく、より好ましくは40：60～0：100である。

【0027】

$n$ は2～4の数である。

【0028】

なお、 $R_3$ の水素原子とビニルベンジル基とのモル比を上記範囲とすることにより、硬化反応を十分に進行させることができ、また十分な誘電特性を得ることができる。これに対し、 $R_3$ が水素原子である未反応物が多くなると硬化反応が十分に進行しなくなり、十分な誘電特性が得られなくなる。

## 【 0 0 2 9 】

式 ( 1 ) で表される化合物の具体例を  $R_1$  等の組合せで以下に示すが、これらに限定されるものではない。

## 【 0 0 3 0 】

## 【 化 4 】

化合物 No.	$R_1$	$R_2$	$R_3$	n
			H:ビニルベンジル(モル比)	
1	メチル	炭素数 1~10 のアルキル基*	0:100	3
2	メチル	炭素数 1~10 のアルキル基*	5:95	3
3	メチル	炭素数 1~10 のアルキル基*	60:40	3
4	メチル	炭素数 1~10 のアルキル基*	40:60	3
5	メチル	炭素数 1~10 のアルキル基*	20:80	3

\*) アラルキル基などを含め、炭素数 1~10 の範囲にあるアルキル基が混在したもの

## 【 0 0 3 1 】

式 ( 1 ) で表される化合物は、式 ( 1 ) において  $R_3 = H$  であるポリフェノールと、ビニルベンジルハライドとを反応させることにより得られる。この詳細については、特開平 9 - 3 1 0 0 6 号公報の記載を参照することができる。

## 【 0 0 3 2 】

本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物は単独で使用しても 2 種類以上を併用してもよい。

## 【 0 0 3 3 】

本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物は、そのみを樹脂材料として重合して用いてもよく、他のモノマーと共重合させて用いてもよく、さらには、他の樹脂と組み合わせて使用することができる。

## 【 0 0 3 4 】

共重合可能なモノマーとしては、例えばスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、ジビニルベンジルエーテル、アリルフェノール、アリルオキシベンゼン、ジアリルフタレート、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、ビニルピロリドン等が挙げられる。これらのモノマーの配合割合は、ポリビニルベンジルエーテル化合物に対して、質量百分率で 2 ~ 5 0 % 程度である。

## 【 0 0 3 5 】

また、組み合わせて使用することが可能な樹脂としては、例えばビニルエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、マレイミド樹脂、ポリフェノールのポリシアナート樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ビニルベンジル化合物等の熱硬化性樹脂や、例えばポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホン、ポリアセタール、ジシクロペンタジエン系樹脂等の熱可塑性樹脂がある。その配合割合は、本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物に対して質量百分率で5～90%程度である。中でも好ましくは、ビニルエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、マレイミド樹脂、ポリフェノールのポリシアナート樹脂、エポキシ樹脂およびこれらの混合物からなる群から選ばれる少なくとも1種である。

## 【0036】

本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物と他のモノマーまたは熱硬化性樹脂とを含有する硬化性樹脂組成物の重合および硬化は、公知の方法で行うことができる。硬化は、硬化剤の存在下または不存在下のいずれでも可能である。硬化剤としては、例えば過酸化ベンゾイル、メチルエチルケトンパーオキシド、ジクミルパーオキシド、 $t$ -ブチルパーベンゾエート等の公知のラジカル重合開始剤を使用することができる。使用量は、質量で、ポリビニルベンジルエーテル化合物100部に対して0～10部である。

## 【0037】

硬化温度は、硬化剤の使用の有無および硬化剤の種類によっても異なるが、十分に硬化させるためには、20～250℃、好ましくは50～250℃である。

## 【0038】

また、硬化の調整のために、ハイドロキノン、ベンゾキノン、銅塩等を配合してもよい。

## 【0039】

本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物自体の重合ないし硬化物は高周波領域において低誘電率（2GHzでの比誘電率 $\epsilon = 2.6$ 程度）でかつ低誘電正接（2GHzでの $\tan \delta = 0.04$ 程度）であり、しかも絶縁性および耐熱性に優れ、ガラス転移温度（ $T_g$ ）が高く、かつ分解開始温度が高く、低吸水性の高分子材料である。

【 0 0 4 0 】

ポリビニルベンジルエーテル化合物の重合ないし硬化物（VB）と、市販のFR-4、FR-5（住友ベークライト社製のエポキシ系樹脂）、BTレジン（三菱瓦斯化学製のビスマレイミド系樹脂）、およびポリフェニレンオキサイド（PPO）について、吸水率（85℃/85%RHで500時間）、示差走査熱量測定法（DSC法）によるガラス転移温度を表1に示す。

【 0 0 4 1 】

【表1】

	VB	FR-4	FR-5	BTレジン	PPO
吸水率 85℃/85%RH 500 時間	0.07%	0.67%	0.17%	0.32%	0.22%
ガラス転移温度（DSC 法）	192℃	135℃	140℃	195℃	178℃

【 0 0 4 2 】

本発明に用いる誘電体セラミックス粉末の誘電体セラミックス材料は特に限定されるものではないが、2GHzでの比誘電率（ $\epsilon$ ）は10～20000のものを、用いることが望ましく、誘電正接（ $\tan \delta$ ）は0.05以下のものが好ましい。誘電正接の下限に特に制限はないが、0.0001程度である。このようなものとしては、例えば、チタン-バリウム-ネオジウム系セラミックス、チタン-バリウム-スズ系セラミックス、鉛-カルシウム系セラミックス、二酸化チタンセラミックス（ $\text{TiO}_2$ 系）、チタン酸バリウム系セラミックス（ $\text{BaTiO}_3$ - $\text{BaZrO}_3$ 系、 $\text{BaO-TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{BaO-TiO}_2\text{-SnO}_2$ 系）、チタン酸鉛系セラミックス、チタン酸ストロンチウム系セラミックス（ $\text{SrTiO}_3$ 系）、チタン酸カルシウム系セラミックス（ $\text{CaTiO}_3$ 系）、チタン酸ビスマス系セラミックス、チタン酸マグネシウム系セラミックス（ $\text{MgTiO}_3$ 系）、チタン酸ジルコニウム系セラミックス、チタン酸亜鉛系セラミックス、ジルコニウム酸ストロンチウム系セラミックス等が挙げられる。さらに $\text{CaWO}_4$ 系セラミックス、 $\text{Ba(Mg, Nb)O}_3$ 系セラミックス、 $\text{Ba(Mg, Ta)O}_3$ 系セラミックス、 $\text{Ba(Co, Mg, Nb)O}_3$ 系セラミックス、 $\text{Ba(Co, Mg, Ta)O}_3$ 系セラミックス、 $\text{Sr(Zn, Nd)O}_3$ 系セラミックス、 $\text{Ba(Zn, Ta)O}_3$ 系セラミックス、 $\text{Sr(Zn, Nd)O}_3$ 系セラミックス、 $\text{Ba(Zn, Ta)O}_3$ 系セラミックス等が挙げられる。

、Nd)O<sub>3</sub>系セラミックス、Ba(Zn, Ta)O<sub>3</sub>系セラミックス等も挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種類以上を混合して用いてもよい。

#### 【0043】

なお、前記二酸化チタン系セラミックスとは、組成的には二酸化チタンのみを含む系、または二酸化チタンに他の少量の添加物を含む系で、主成分である二酸化チタンの結晶構造が保持されているものである。他の系のセラミックスもこれと同様である。二酸化チタンはTiO<sub>2</sub>で示される物質で種々の結晶構造を有するものであるが、誘電体セラミックスとして使用されるのはその中のルチル構造のものである。

#### 【0044】

誘電体セラミックス粉末の粒子径は、均一分散・混合および高充填率化を図る上で、平均粒子径0.1~100μmのものを用いることができるが、より好ましくは0.1~10μmの範囲のものである。すなわち、粒子径が大きくなると、ポリビニルベンジルエーテル化合物への均一な分散、混合が難しくなると同時に沈降が激しくなり、均一な材料が作成しにくい。反対に、粒子径が小さくなると、粉末の表面積が増大し、分散、混合時の粘度、チクソ性があがってしまうことと高充填化が困難となる。

#### 【0045】

誘電体セラミックス粉末は、誘電体セラミックス粉末とポリビニルベンジルエーテル化合物の合計量を100体積%としたとき、5~65体積%の配合量である。こうした配合量とすることにより、高誘電率化が可能となるとともに、ポリビニルベンジルエーテル化合物への誘電体セラミックス粉末の混合・分散が良好になる。これに対し、誘電体セラミックス粉末の配合量が多くなると、配合が困難になると同時に硬化物物性の低下が大きくなり、実用的でない。また、誘電体セラミックス粉末の配合量が少なくなると、誘電率の上昇がほとんどなく、誘電特性からみたメリットがなくなる。

#### 【0046】

本発明に用いることができるカップリング剤としては、シラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤などがある。

そして、シラン系カップリング剤は、さらに、クロロシラン系、アルコキシシラン系、有機官能性シラン系、シラザン系などに細分化される。

## 【 0 0 4 7 】

なかでも、熱分解開始温度が 2 2 0 ℃ 以上であるものが好ましい。特に、電子部品、回路基板に使用する場合、半田による接続のため、最大 2 6 0 ℃ のリフローを数回（5 ～ 6 回程度）通す必要性があるのがほとんどであり、こうした耐熱性の要求特性を満たす上では、熱分解開始温度が 2 5 0 ℃ 以上であることが好ましい。熱分解開始温度の上限に特に制限はないが、通常使用されるものに関していえば 1 0 0 0 ℃ 程度である。

## 【 0 0 4 8 】

このようなものとして、

アルコキシシラン系としては、メチルジエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルビニルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルビニルメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン、テトラメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、テトラエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、メチルジメトキシシランなどがあり、

有機官能性シラン系としては、

$\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-( $\beta$ -アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトキシトリメトキシシランなどがある。

## 【 0 0 4 9 】

カップリング剤は必要とされる特性に応じて単独で用いてもよく、2 種類以上を併用してもよい。

## 【 0 0 5 0 】

誘電体粉末へのカップリング剤の処理量は、質量百分率で 0. 1 ～ 6 % の間で適時選択すればよいが、具体的には、フィラーである誘電体粉末の表面に単分子膜が形成できるような表面処理方法が一番効果が高い。

【 0 0 5 1 】

これに関しては、例えば、次式による算出方法がある。

$$\text{カップリング剤添加量} = \frac{(\text{誘電体粉末の質量} \times \text{誘電体粉末の比表面積})}{\text{カップリング剤の最小被覆面積}}$$

【 0 0 5 2 】

表面処理方法は下記の 4 種類があり、必要に応じ、適時選択して処理を行う。

- 1) 乾式法：V ブレンダーなどで、誘電体粉末を強制攪拌しながらカップリング剤（水溶液等でも可）を乾燥空気、窒素ガスで噴霧させて処理する方法である。
- 2) 湿式法：誘電体粉末を水、溶剤に分散させ、スラリー状態になったところにカップリング剤（水溶液等でも可）を添加していき、攪拌後、静置して誘電体粉末を沈降分離し、乾燥させる方法である。
- 3) スプレー法：炉から取り出したばかりの高温の誘電体粉末にカップリング剤（水溶液等でも可）をスプレーする方法である。
- 4) インテグラルブレンド法：ポリビニルベンジルエーテルに誘電体粉末を添加する前後に攪拌しながら直接配合物にカップリング剤を希釈しないで添加する方法である。

【 0 0 5 3 】

なお、カップリング剤による表面処理により、誘電体粉末にはカップリング剤の皮膜が形成されることになるが、一部皮膜形成のなされていない誘電体粉末が存在していてもよい。

【 0 0 5 4 】

本発明では、複合誘電体材料の難燃化を図るために、硬化性ポリビニルベンジルエーテル樹脂組成物に、難燃剤を添加してもよい。難燃剤としては、添加型、反応型など、適宜、使い分けることができる。

【 0 0 5 5 】

本発明に用いられる添加型難燃剤としては下記のものが挙げられる。



- 1) ハロゲン系難燃剤
- 2) リン系難燃剤
- 3) チッソ系難燃剤
- 4) 金属塩系難燃剤
- 5) 水和金属系難燃剤
- 6) 無機系難燃剤

【0056】

この中で1) のハロゲン系難燃剤が誘電特性の面から好ましく、さらに臭素化芳香族系難燃剤が耐熱性、誘電特性に対する影響から考えると好ましい。

【0057】

代表的な臭素化芳香族系難燃剤としては、

デカブロモジフェニルオキサイド、  
 オクタブロモジフェニルオキサイド、  
 テトラブロモビスフェノールA、  
 ビス（トリブロモフェノキシ）エタン、  
 テトラブロモビスフェノールAエポキシオリゴマー、  
 エチレンビステトラブロモフタルイミド、  
 エチレンビスペンタブロモジフェニル、  
 トリス（トリブロモフェノキシ）トリアジン、  
 テトラブロモビスフェノールA-ビス（2,3-ジブロモプロピルエーテル）、  
 ポリジブロモフェニレンエーテル、  
 臭素化ポリスチレン、  
 ヘキサブロモベンゼン、  
 テトラブロモビスフェノールS、  
 オクタブロモトリメチルフェニルインダン、  
 臭素化ポリフェニレンオキサイド、

が挙げられ、要求される各種特性から使い分けることができる。

【0058】

特に耐熱性に関しては電子部品、回路基板に関しては鉛フリー半田による接合



の問題から最大260℃／10秒で数回（5～6回）レベルの耐リフロー性、260～350℃／数秒（10～3秒）レベルの半田ディップ試験が要求されており、この温度領域において分解しにくい難燃剤が必要であり、この要求を満たす難燃剤としては下記のものが好ましい。

【 0 0 5 9 】

デカブロモジフェニルオキサイド  
 テトラブロモビスフェノールAエポキシオリゴマー  
 エチレンビステトラブロモフタルイミド  
 エチレンビスペンタブロモジフェニル  
 トリス（トリブロモフェノキシ）トリアジン  
 トリブロモネオペンチルアルコール  
 臭素化ポリスチレン  
 オクタブロモトリメチルフェニルインダン  
 臭素化ポリフェニレンオキサイド

【 0 0 6 0 】

このような臭素化芳香族系難燃剤の配合比は、得たい難燃性に応じて適時選択すればよいが、ポリビニルベンジルエーテル化合物に対し、質量百分率で5～70%であることが好ましい。難燃剤量が少なくなると難燃効果および誘電特性の向上がほとんどなくなり、多くなるとポリビニルベンジルエーテル化合物の硬化物としての優れた物性を低下させる（例えば曲げ強度等の低下）と同時に、ペースト化する際粘度の上昇を伴い配合してペースト化するのが困難となる。

【 0 0 6 1 】

具体例として回路基板を挙げると、難燃試験のUL94燃焼性試験のV-1～0を満足させるためには質量百分率で20～50%の配合比が好ましい。

【 0 0 6 2 】

また、必要に応じ、上記難燃剤は2種類以上をブレンドして使用してもよい。

【 0 0 6 3 】

本発明では、難燃剤とともに難燃助剤を用いてもよい。難燃助剤は難燃剤に分類されることもあるが、ある種の難燃剤と併用したとき、その難燃剤の難燃効果

に相乗効果を示すものである。難燃剤として、本発明に好ましく用いられる臭素化芳香族系難燃剤との併用においては、先の無機系難燃剤に分類されるものを難燃助剤として用いることが好ましい。こうした無機系難燃助剤は、燃焼時に樹脂の脱水剤として作用し、炭化皮膜形成に寄与するものであり、具体的には、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、シリカ、酸化アルミニウム、酸化鉄、酸化チタン、酸化マンガン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化モリブデン、酸化コバルト、酸化ビスマス、酸化クロム、酸化スズ、酸化アンチモン、酸化ニッケル、酸化銅、酸化タングステン等の金属酸化物、アルミニウム、鉄、チタン、マンガン、亜鉛、モリブデン、コバルト、ビスマス、クロム、ニッケル、銅、タングステン、スズ、アンチモン等の金属粉、ホウ酸亜鉛、メタホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム、炭酸亜鉛、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、等が挙げられる。

## 【 0 0 6 4 】

その中でも三酸化アンチモン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムが難燃剤との併用による相乗効果が高く、適している。さらに先ほど記述したリフロー、半田ディップ等の耐熱性をクリアする材料としては三酸化アンチモンが融点が655℃と高く耐熱性に優れ、臭素化芳香族系化合物との難燃化相乗効果が高く、絶縁性等、要求される特性に特に適している。

## 【 0 0 6 5 】

また、必要に応じ、上記難燃助剤は2種類以上ブレンドして使用してもよい。

## 【 0 0 6 6 】

無機系難燃助剤は、臭素化芳香族系難燃剤との合計量での配合比が、ポリビニルベンジルエーテル化合物に対して質量百分率で5～70%の範囲であることが好ましく、得たい難燃性に応じて適時選択することができる。上記合計量が少なくなると難燃効果および誘電特性の向上がほとんどなくなり、多くなるとポリビニルベンジルエーテル化合物の硬化物としての優れた物性を低下させると同時に配合してペースト化するのが困難となる。

## 【 0 0 6 7 】

具体例として回路基板を挙げると、難燃試験のUL94燃焼性試験のV-1～0を満足

させるためには質量百分率で20～40%の合計配合比が好ましい。

【 0 0 6 8 】

なお、無機系難燃助剤とポリビニルベンジルエーテル化合物との配合比は、必要に応じ、適宜選択すればよく、特に限定されるものではなく、無機系難燃助剤／ポリビニルベンジルエーテル化合物の比が、質量で、5／95～95／5である範囲から選択できる。

【 0 0 6 9 】

また、難燃助剤は1) 分散性向上、2) ポリビニルベンジルエーテル化合物との界面状態を改良するために表面処理を行ってもよい。

【 0 0 7 0 】

具体的にはシラン化合物（クロロシラン、アルコキシシラン、有機官能性シラン、シラザン）、チタネート系、アルミニウム系カップリング剤等による表面処理が挙げられる。

【 0 0 7 1 】

表面処理の方法は、乾式法、湿式法、インテグラルブレンド法などがあるが、必要とされる特性、工程、設備によって随時選択する。具体的には公知の方法に準じて行うことができる。

【 0 0 7 2 】

添加型難燃剤と難燃助剤とを併用することによって、添加型難燃剤を単独使用する場合に比べて、本発明の組成物におけるポリビニルベンジル化合物の配合比を増しても、難燃効果のレベルを同等に保つことができる。

【 0 0 7 3 】

本発明の反応型難燃剤は、ハロゲン化フェノールのビニルベンジルエーテル化合物であり、ハロゲン化フェノール化合物のフェノール性水酸基の少なくとも1つをビニルベンジルオキシ基としたものである。この場合のハロゲン化フェノール化合物は、フェノール性水酸基を1個有するハロゲン化モノフェノールであってもよいし、フェノール性水酸基を2個以上有するハロゲン化ポリフェノールであってもよい。また、ハロゲン化の度合も、目的とする難燃化の度合などに応じ、種々のものとすることができ、フェノール性水酸基が2個以上存在するとき

、少なくとも1個がビニルベンジルオキシ基となっていればよく、残存するフェノール性水酸基が誘電特性などに悪影響を及ぼす場合は、後述のように、適宜の方法により、残存水酸基を封止（ブロック）するなどすればよい。

#### 【0074】

このようなハロゲン化フェノールのビニルベンジルエーテル化合物は、例えば特開平6-116194号公報に記載されている方法を用いて合成することができる。具体的には、フェノール水酸基をもつ化合物とビニルベンジルハライドをアルカリ存在下で極性溶剤中、もしくは相間移動触媒の存在下、水／有機溶剤混合溶液中で反応させる方法により合成することができる。

#### 【0075】

本発明で使用されるハロゲン化フェノール化合物としては、市販のハロゲン化フェノール化合物を用いることができ、例えばジクロロフェノール、トリクロロフェノール、ペンタクロロフェノール、テトラクロロビスフェノールAなどの塩素化物、ジブロモフェノール、トルブロモフェノール、ペンタブロモフェノール、テトラブロモカテコール、テトラブロモビスフェノールA、臭素化ノボラック等の臭素化物が挙げられる。

#### 【0076】

本発明で使用されるハロゲン化フェノール化合物は、ハロゲン含有率が高いもののほど得られるハロゲン含有ビニルベンジルエーテル化合物の難燃剤としての効果も高くなる。ハロゲン化フェノール化合物のハロゲン含有率は質量百分率で20%以上が好ましく、より好ましくは40%以上である。その上限に特に制限はないが、85%程度である。ハロゲン含有率が少なくなると得られるハロゲン含有ビニルベンジルエーテル化合物の難燃効果が低くなり、期待する性能が得られにくくなる。

#### 【0077】

本発明で使用するビニルベンジルハライドとしてはp-ビニルベンジルクロライド、m-ビニルベンジルクロライド、p-ビニルベンジルブロマイド、m-ビニルベンジルブロマイドおよびこれらの混合物が挙げられる。

#### 【0078】

ビニルベンジルハライドの使用量は使用するハロゲン化フェノール化合物の種類により異なるため、一概には規定できないが、ハロゲン化フェノール化合物のフェノール性水酸基 1 当量に対して 0.1 から 1.5 当量が好ましく、より好ましくは 0.5 から 1.2 当量である。

## 【 0 0 7 9 】

ハロゲン化ポリフェノールを使用する場合、ハロゲン含有ビニルベンジルエーテル化合物の残存水酸基が耐水性や誘電特性など硬化物の特性に影響を与える場合には、必要に応じて反応系に炭化水素ハロゲン化合物を加え、残存水酸基を封止することができる。炭化水素ハロゲン化合物としては炭素数 1 から 10 のアルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基を含有するハロゲン化合物であり、例えば、ブチルアイオダイド、ネオペンチルブロマイド、シクロヘキシルブロマイド、ベンジルクロライド等が挙げられ、その使用量は残存水酸基 1 当量に対して 1.2 当量までである。

## 【 0 0 8 0 】

反応溶媒としてはジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジオキサン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールメチルエーテル、1,3-ジメトキシプロパン、1,2-ジメトキシプロパン、テトラメチレンスルホン、ヘキサメチルホスホアミド、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトン、シクロヘキサノン、ブタノール、プロパノールおよびその混合物が挙げられ、これらの中から原料種や反応条件に応じて反応系が終始均一になるような溶剤種を選択すればよい。

## 【 0 0 8 1 】

アルカリとしてはアルカリ金属あるいはアルカリ土類のアルコキサイド、水素化物、水酸化物であり、例えばナトリウムメトキサイド、ナトリウムエトキサイド、水素化ナトリウム、ホウ素化ナトリウム、水素化カリウム、水酸化カリウム等が挙げられ、反応系を非水系とするか、含水系とするかでアルカリ種を選択すればよい。アルカリ金属水酸化物の配合割合は原料の水酸基 1 当量に対し、1.1 から 3.0 当量程度がよい。当量数が小さくなると樹脂中に残存する OH 基濃度が高くなり、誘電特性のような電気的特性に好ましくない。また、当量数が大きくな

ると残存アルカリの除去に多量の洗浄水等の除去溶剤が必要となり、経済性から考えると好ましくない。

## 【0082】

相間移動触媒を用いる方法で反応を行う場合に使用される相間移動触媒としては各種オニウム塩、例えばテトラ-*n*-ブチルアンモニウムブロマイド、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムヒドロゲンサルフェート、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、トリカプリルメチルアンモニウムクロライド等の4級アンモニウム化合物、テトラ-*n*-ブチルホスホニウムブロマイド、ベンジルトリフェニルホスホニウムクロライド、テトラフェニルホスホニウム化合物、ベンジルテトラメチレンスルホニウムブロマイド等の4級ホスホニウム化合物、ベンジルジテトラメチレンスルホニウムブロマイド等の3級スルホニウム化合物およびこれらの化合物が挙げられる。

## 【0083】

これらの相間移動触媒の使用量は触媒種、あるいは反応温度により効果が異なるため、一概に規定できないが、一般的には原料の水酸基1当量に対して0.01から0.2当量使用すればよい。

## 【0084】

反応速度、および反応時間はそれぞれ30から100℃、0.5から20時間であればよい。

## 【0085】

ビニルベンジルハライドのような高反応性化合物を使用する場合には必要に応じて熱重合禁止剤を反応系に添加してもよく、例えば-*t*-ブチルカテコール、2,4-*t*-ブチルフェノール、2-*t*-ブチルフェノール、2-*t*-ブチル-4-ニトロフェノール、2,4-ジニトロフェノール、ヒドロキノン、メチルヒドロキノン、ヒドロキノンメチルエーテル、-*t*-ブチルヒドロキノン、レゾルシン、ピロガロール、フェノチアジン、銅塩等が挙げられる。さらに空気の適量の使用も重合禁止には効果がある。

## 【0086】

反応生成物の回収、精製には公知の方法を用いればよい。例えば反応液から生

成塩を濾過分離した後、水洗し、有機層にメタノール等の非水溶媒を添加し、生成した沈殿を分離、減圧乾燥することにより、容易に目的物を得ることができる。

【 0 0 8 7 】

ポリビニルベンジルエーテル化合物に対するハロゲン化フェノールのビニルベンジルエーテル化合物の配合比は、ハロゲン化フェノールのビニルベンジルエーテル化合物／ポリビニルベンジルエーテル化合物の質量比で表して、5/95～70/30の範囲であることが好ましい。

【 0 0 8 8 】

その配合比は得たい難燃性に応じて適時選択すればよいが、上記配合比より難燃剤量が少なくなると難燃効果の向上がほとんどなくなり、多くなるとポリビニルベンジルエーテル化合物から得られる硬化物の優れた物性を低下させる。

【 0 0 8 9 】

本発明では、前記の反応型難燃剤とともに、前記の添加型難燃剤を用いることができる。配合する添加型難燃剤は必要に応じ選択（1種類以上）すればよい。この中でも、一般的にはハロゲン化難燃剤と併用するのは水和金属系難燃剤、無機系難燃剤であり、これらは燃焼時に樹脂の脱水剤として作用し、炭化皮膜形成に寄与する。これらの難燃剤として、具体的には、先に、添加型難燃剤のところで、無機系難燃助剤として例示した化合物と同様のものが挙げられ、この場合と同様に、表面処理を行って用いることもできる。

【 0 0 9 0 】

ポリビニルベンジルエーテル化合物に対するハロゲン化フェノールのビニルベンジルエーテル化合物と添加型難燃剤の配合比は難燃剤／ポリビニルベンジルエーテル化合物＝5/95～70/30（質量比）の範囲で行うのが好ましい。

【 0 0 9 1 】

ハロゲン化フェノールのビニルベンジルエーテルと添加型難燃剤の配合比は特に限定されないが、ハロゲン化フェノールのビニルベンジルエーテル／添加型難燃剤＝5/95～95/5（質量比）の範囲であればよい。

【 0 0 9 2 】



配合比は得たい難燃性に応じて適時選択すればよいが、上記配合比より難燃剤の全体量が少なくなると難燃効果の向上がほとんどなくなり、多くなるとポリビニルベンジルエーテル化合物から得られる硬化物の優れた物性を低下させる。

## 【 0 0 9 3 】

反応型難燃剤と添加型難燃剤とを併用することによって、反応型難燃剤を単独使用する場合に比べて、本発明の組成物におけるポリビニルベンジルエーテル化合物の配合比を増しても、難燃効果のレベルを同等に保つことができる。

## 【 0 0 9 4 】

本発明の組成物は、電子機器、電子部品、回路基板用の材料として使用されるが、成形用材料、粉体塗料としてはペレット（粉末）状で、接着材料、注型材料、レジスト等の絶縁材料としては、ワニスまたはペースト状で使用されるなど、種々の形態が可能である。

## 【 0 0 9 5 】

さらに、電気的特性の向上や機械的、物理物性の改良、材料形態の必要性に応じ、誘電体粉末以外の各種充填剤を混練し、複合材料とすることができる。具体的にはフェライト、軟磁性金属等の磁性材料、シリカ、アルミナ、ジルコニア、チタン酸カリウムウイスカ、チタン酸バリウムウイスカ、酸化亜鉛ウイスカ、ガラス繊維、ガラスビーズ、カーボン繊維、酸化マグネシウム（タルク）等が挙げられ、必要とされる特性に応じて使い分ける。

## 【 0 0 9 6 】

さらにガラスクロス等のクロス材料に上記ペーストを含浸することにより、プリプレグを得ることができ、さらにこれを用いて積層板、銅等の金属を貼りつけた金属箔付積層板とすることができる。

## 【 0 0 9 7 】

クロス材料としてはガラス、アラミド、石英、ポリエチレン等が挙げられる。

## 【 0 0 9 8 】

また、金型中にて加熱硬化することにより任意の形の成形品を作成することが可能であり、電子機器、電子部品、回路基板用材料として広範囲に使用することができる。



## 【 0 0 9 9 】

上記充填剤、クロス材料は必要に応じ、絶縁コーティング処理やシラン化合物（クロロシラン、アルコキシシラン、有機官能性シラン、シラザン）、チタネート系、アルミニウム系カップリング剤等にて表面処理を行ってもよい。

## 【 0 1 0 0 】

## 【実施例】

以下に、実施例を挙げ、本発明を詳しく説明する。ただし、本発明はこれらに限定されるものではない。

## 【 0 1 0 1 】

## 実施例 1

誘電体粉末（ $\text{BaO-TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 系、 $\epsilon(2\text{GHz})=95$ 、 $\tan\delta(2\text{GHz})=0.00077$ 、平均粒径 $=0.3\mu\text{m}$ ）400gを水500gの入った1リットルビーカー中に入れ、攪拌機により攪拌した。ここに、アルコキシシラン系のカップリング剤（メチルトリメトキシシラン）TSL-8113（東芝シリコーン）8gを添加し、1時間攪拌した。その後、1時間静置し、誘電体粉末を分離し、110℃で16時間乾燥した。このカップリング剤の熱分解開始温度は、TG（熱重量測定）やDSCにより450～510℃程度であることがわかった。

## 【 0 1 0 2 】

ポリビニルベンジルエーテル化合物55gとトルエン45gを同一容器中で完全に溶解するまで攪拌し、55質量%の固形分を含む溶液を調製した。

## 【 0 1 0 3 】

なお、ポリビニルベンジルエーテル化合物は、式（1）において、 $R_1$ がメチル基、 $R_2$ が炭素数1～10のアルキル基（ベンジル基等のアラルキル基などであってもよく、これらを含め、炭素数1～10の範囲にあるアルキル基が混在したもの）、 $R_3$ の水素原子とビニルベンジル基とのモル比が、水素原子：ビニルベンジル基 $=0:100$ 、 $n=3$ のものである。

## 【 0 1 0 4 】

上記溶液の中に、上記で作成した表面処理を行った誘電体粉末368.2gを入れて完全に分散するまで攪拌を行い、配合物スラリーを調製した。

## 【 0 1 0 5 】

次に、ガラスクロス(1080タイプ、厚み $50\mu\text{m}$ 、旭シユエーベル株式会社製)を上記で調製した配合物スラリーにより含浸塗工し、 $110^{\circ}\text{C}$ 2時間の仮硬化処理を行い、ガラスクロスを入蔵したプリプレグを得た。得られた厚みは $100\mu\text{m}$ であった。

## 【 0 1 0 6 】

さらに、上記のプリプレグを4枚重ね、温度プロファイル $120^{\circ}\text{C}$ 30分、 $150^{\circ}\text{C}$ 30分、 $180^{\circ}\text{C}$ 6.5時間、圧力 $300\text{MPa}$ にて加熱、加圧硬化を行い、ガラスクロス入り積層板を得た。厚みは $400\mu\text{m}$ であった。これを、サンプルNo.1とする。

## 【 0 1 0 7 】

サンプルNo.1において、カップリング剤を有機官能性シラン系のカップリング剤( $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン) T S L - 8 3 7 0 (東芝シリコーン)にかえるほかは同様にしてサンプルNo.2を作成した。このカップリング剤の熱分解開始温度は、同様の測定により $260\sim 350^{\circ}\text{C}$ 程度であることがわかった。

## 【 0 1 0 8 】

サンプルNo.1において、カップリング剤をチタネート系のカップリング剤ブレリアクト K R - 4 6 B (味の素)にかえるほかは同様にしてサンプルNo.3を作成した。このカップリング剤の熱分解開始温度は、同様の測定により $220\sim 230^{\circ}\text{C}$ 程度であることがわかった。

## 【 0 1 0 9 】

サンプルNo.1において、カップリング剤による表面処理を行わない誘電体粉末を用いるほかは、同様にしてサンプルNo.4を作成した。

## 【 0 1 1 0 】

作成したガラスクロス入り積層板のサンプルNo.1~4の各々を長さ $90\text{mm}$ 、幅 $0.7\text{mm}$ 、厚み $0.4\text{mm}$ に切り出し、評価サンプルとし、振動法により、測定周波数： $2\text{GHz}$ にて誘電率、誘電正接を測定し、Q値を求めた。

## 【 0 1 1 1 】

さらに、下記の3種の高温ないし高温条件下で、各々経時させたときの誘電率

とQ値の初期値に対する変化について評価を行った。

- 1) 85℃/85%RH…500時間
- 2) 125℃…470時間
- 3) 最高温度(MAX) 260℃リフロー…3、6、9、12回

# 【0112】

初期値を表2に示す。誘電率 $\epsilon$ とQ値の変化率 $\Delta\epsilon$ 、 $\Delta Q$ を%表示で図1～6に示す。表2には組成物の配合も併記する。

# 【0113】

【表2】

サンプル No.	1	2	3	4
ポリビニルベンジルエーテル化合物[g]	55	55	55	55
トルエン[g]	45	45	45	45
誘電体粉末(BaO-TiO <sub>2</sub> -Nd <sub>2</sub> O系)[g]	361	361	361	361
カップリング剤(TSL-8113)[g]	7.2	—	—	—
カップリング剤(TSL-8370)[g]	—	7.2	—	—
カップリング剤(KR-46B)[g]	—	—	7.2	—
誘電率(2GHz)	15.01	13.88	13.88	14.98
Q値(2GHz)	359	300	325	347
TSL-8113	アルコキシシラン系    メチルトリメトキシシラン (東芝シリコーン)			
TSL-8370	有機官能性シラン系    γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン (東芝シリコーン)			
KR-46B	チタネート系    プレンアクト KR-46B (味の素)			

# 【0114】

これらの結果より、カップリング剤により表面処理を行ったサンプルは、無処理のサンプルに比べ、125℃(高温放置)あるいは85℃/85%RH(耐湿定常)条件下ではいずれも $\epsilon$ 、Q値の変化率が少なくなっていることがわかる。特に、熱分解開始温度が250℃以上のアルコキシシラン系や有機官能性シラン系のカップリング剤を用いると、上記条件下のほか、リフロー条件下においても $\epsilon$ 、Q値の変化率を抑えることができ、好ましいことがわかる。一方、チタネート系では、85℃/85%RH条件下で特性変化が少なく、こうした条件下で有効であるといえる。したがって、条件に応じてカップリング剤を使い分ける

ことができる。

【0115】

## 実施例 2

実施例 1 のサンプル No. 2 において、ポリビニルベンジルエーテル化合物のトルエン溶液のかわりに、この溶液に、添加型難燃剤サイテックス BT 9 3 (アルベマール社製：エチレンビステトラブロモフタルイミド) を加えたものを用いるほかは、同様にしてガラスクロス入り積層板のサンプル No. 2 1 を得た。この場合、添加型難燃剤の添加量は、ポリビニルベンジルエーテル化合物に対して 2 0 % (質量百分率) となるようにした。

【0116】

このサンプル No. 2 1 (1 2 7 mm × 1 2 . 7 mm × 0 . 8 mm の大きさのもの) について、UL 9 4 難燃性試験を行ったところ、V - 0 を満たし、難燃性に優れることがわかった。また、難燃化による誘電特性の劣化はなかった。

【0117】

## 実施例 3

実施例 1 のサンプル No. 2 において、ポリビニルベンジルエーテル化合物のトルエン溶液のかわりに、このトルエン溶液に、反応型難燃剤テトラブロモビスフェノール A のポリビニルベンジル化合物の 5 5 % (質量百分率) トルエン溶液を用い、0 . 3 % (質量百分率) のフェノチアジン (重合禁止剤) を加えたテトラブロモビスフェノール A のポリビニルベンジル化合物を 3 0 % (質量百分率) 量加えたものを用いるほかは、同様にしてガラスクロス入り積層板のサンプル No. 2 2 を得た。なお、テトラブロモビスフェノール A のポリビニルベンジル化合物は、テトラブロモビスフェノール A とビニルベンジルクロライド (セイミケミカル社製：m - / p - 異性体 5 0 : 5 0 (質量比) 混合物) とから得られたものである。

【0118】

このサンプル No. 2 2 (1 2 7 mm × 1 2 . 7 mm × 0 . 8 mm 大きさのもの) について、UL 9 4 難燃性試験を行ったところ、V - 0 を満たし、難燃性に優れることがわかった。また、難燃化による誘電特性の劣化はなかった。

【 0 1 1 9 】

【発明の効果】

本発明によれば、高温条件、高温・高湿条件下で経時させても、誘電率、誘電正接（Q 値）の変化を少なくすることができる。さらには、リフローのような高温条件下においても、誘電率、誘電正接（Q 値）の変化を少なくすることができる。また、難燃化も可能である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

高温条件下で経時させたときの誘電率  $\epsilon$  の変化を示すグラフである。

【図 2】

高温条件下で経時させたときの Q 値の変化を示すグラフである。

【図 3】

高温・高湿条件下で経時させたときの誘電率  $\epsilon$  の変化を示すグラフである。

【図 4】

高温・高湿条件下で経時させたときの Q 値の変化を示すグラフである。

【図 5】

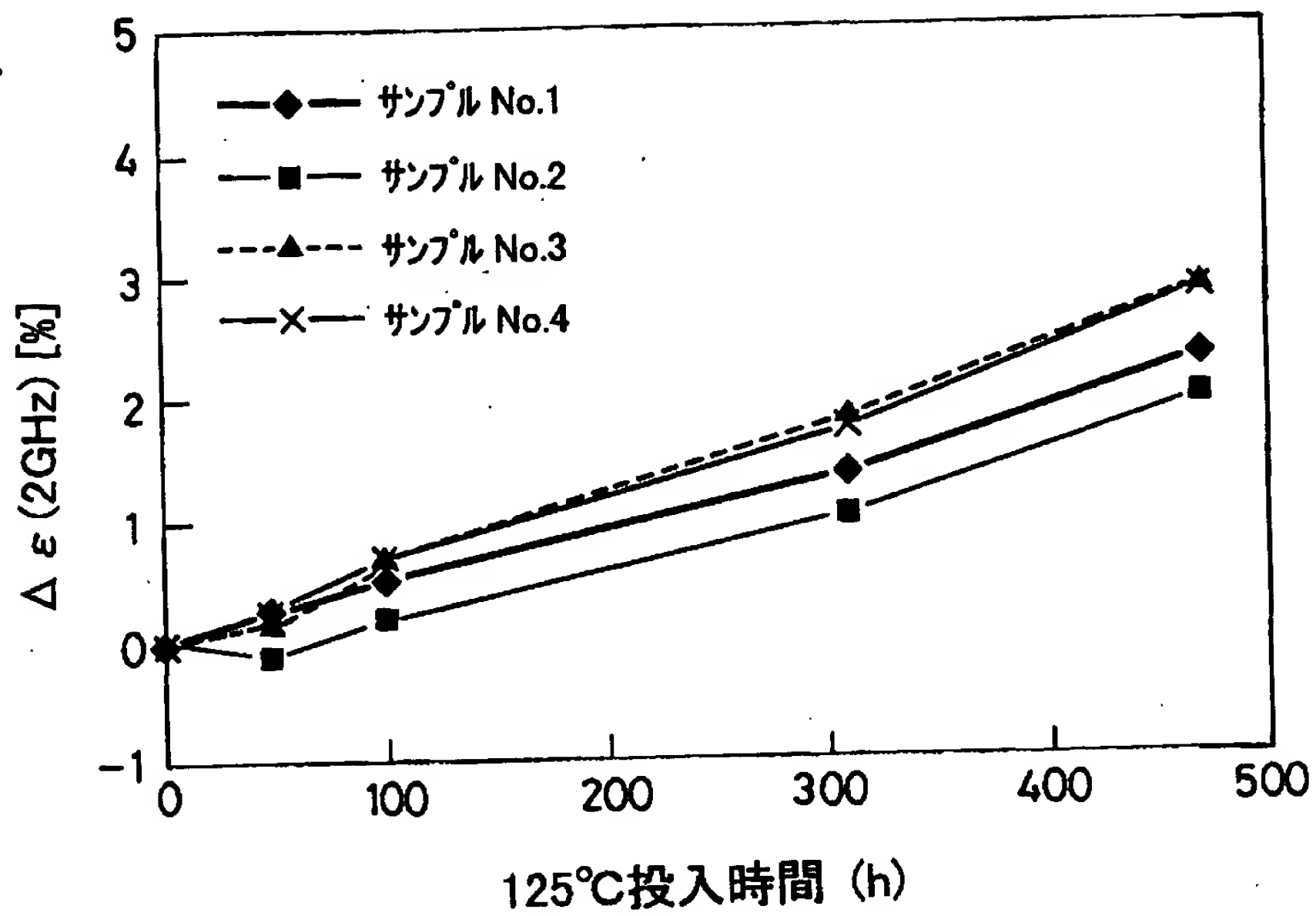
リフロー条件下における誘電率  $\epsilon$  の変化を示すグラフである。

【図 6】

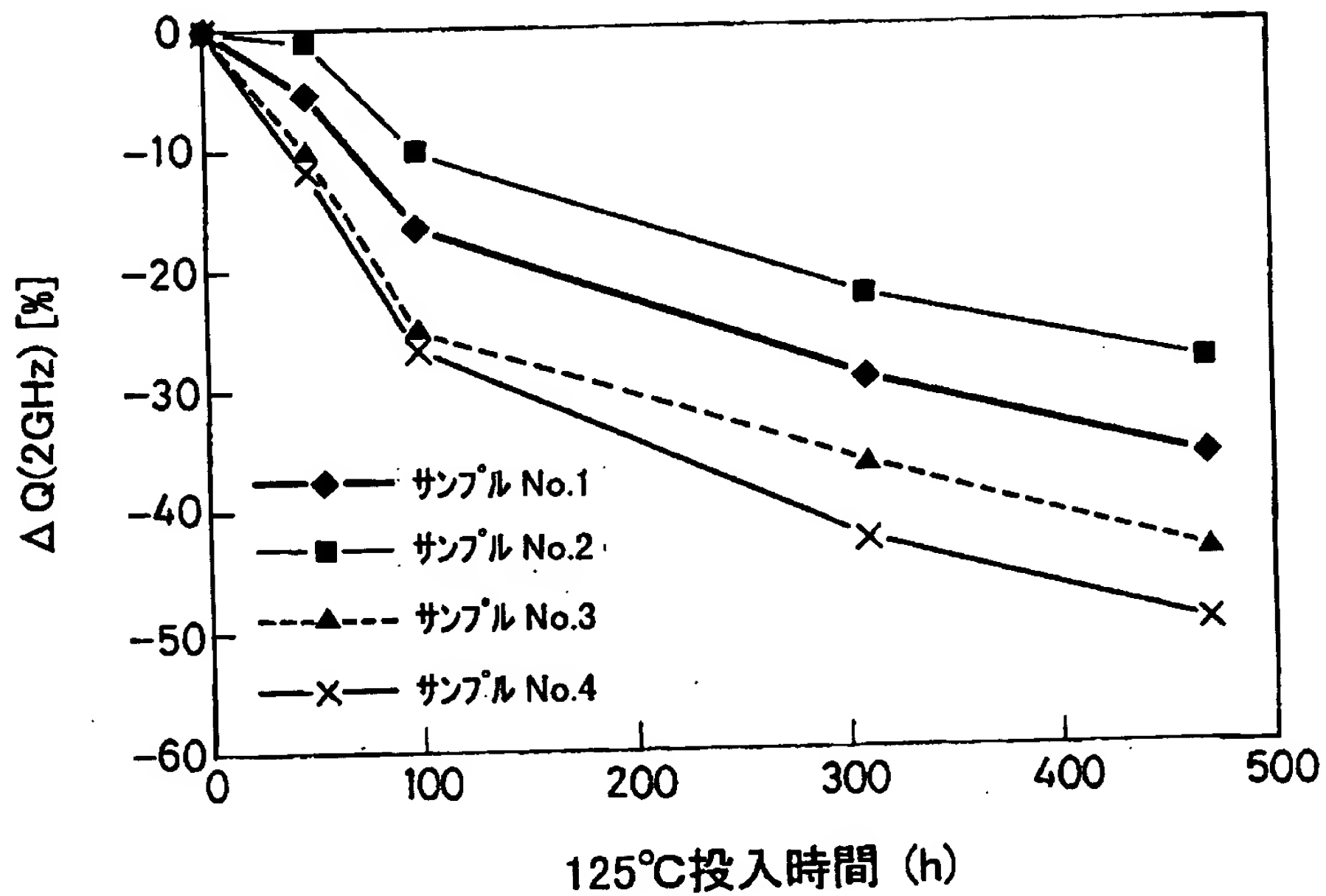
リフロー条件下における Q 値の変化を示すグラフである。

【書類名】 図面

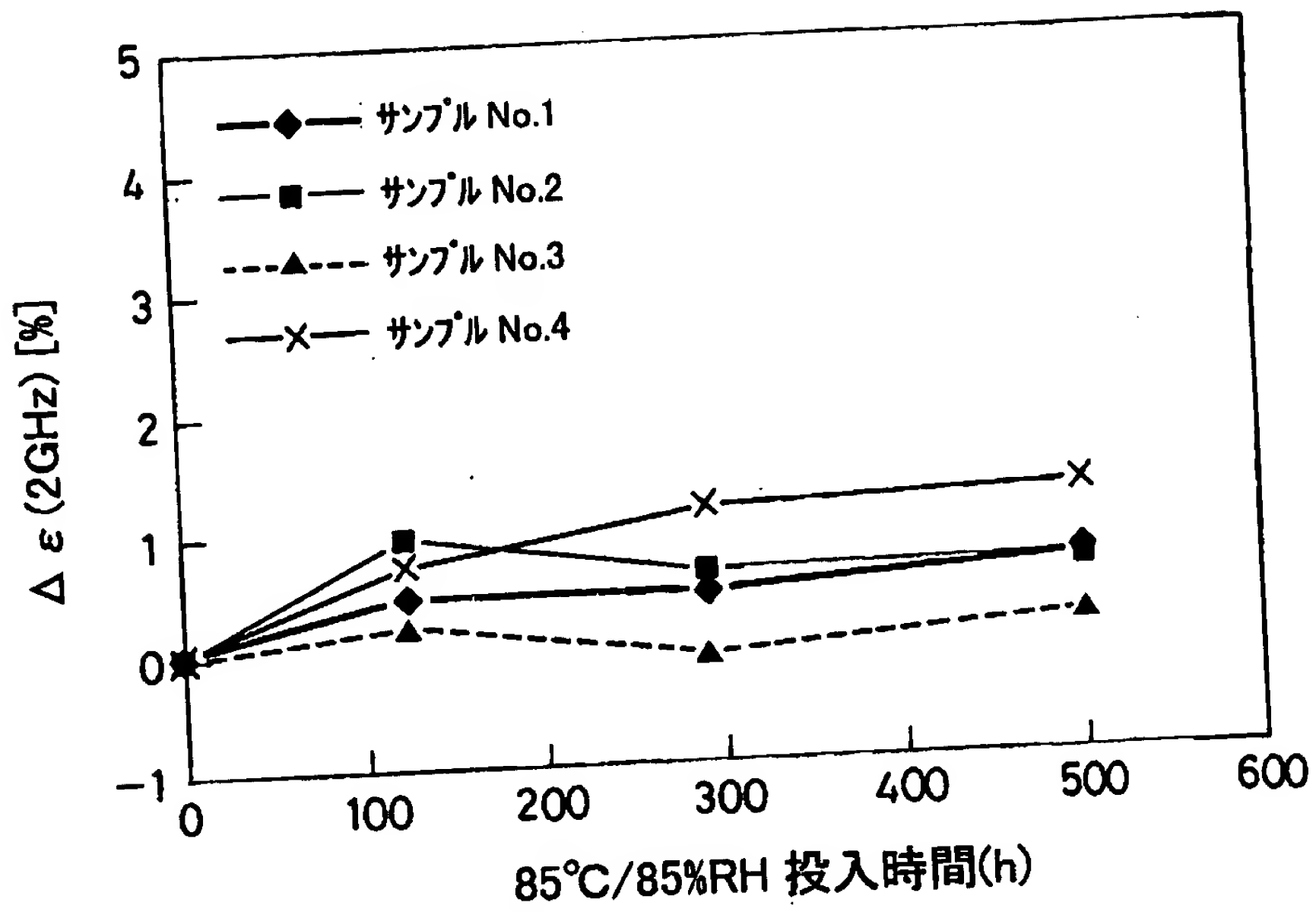
【図 1】



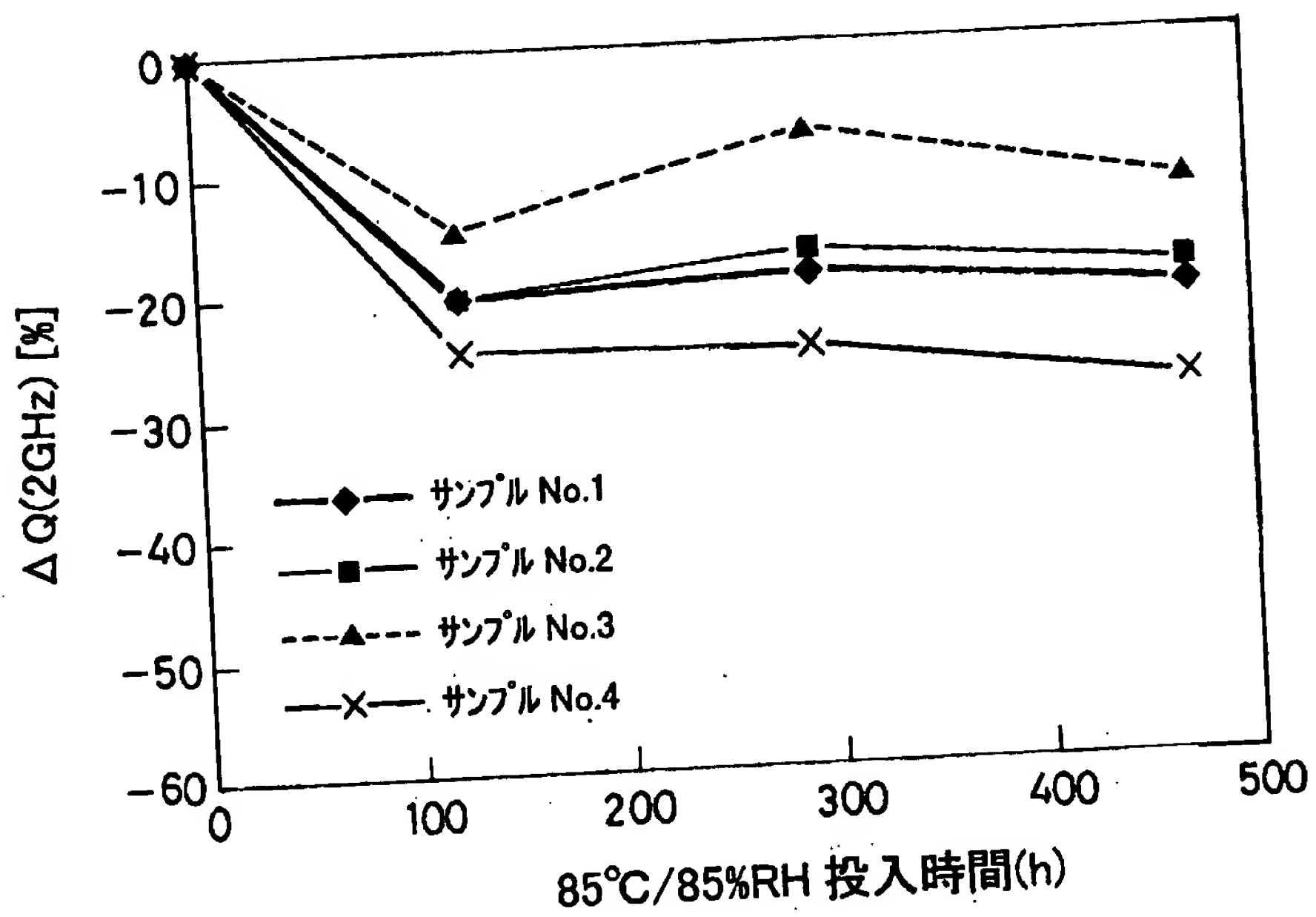
【図 2】



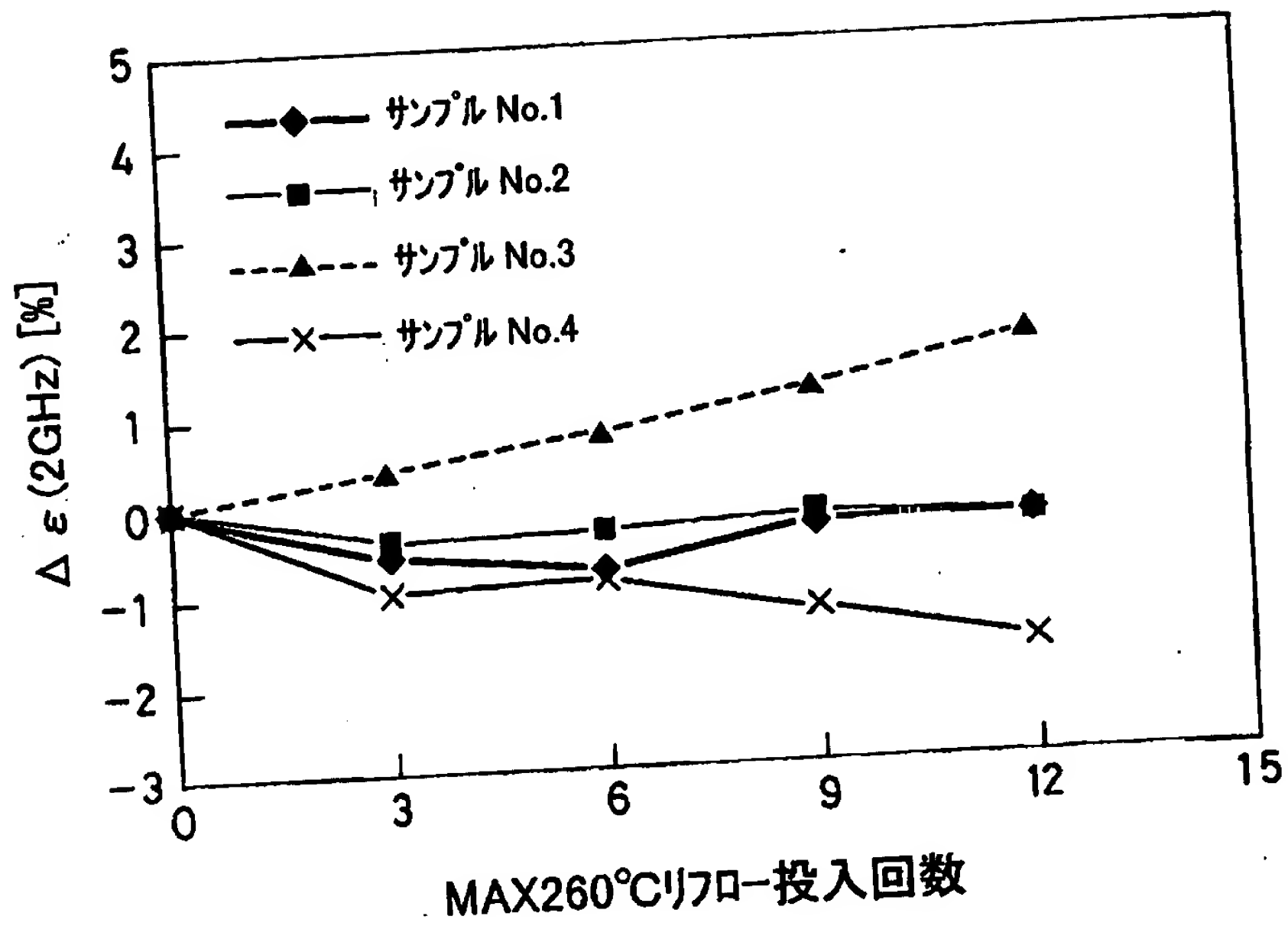
【図 3】



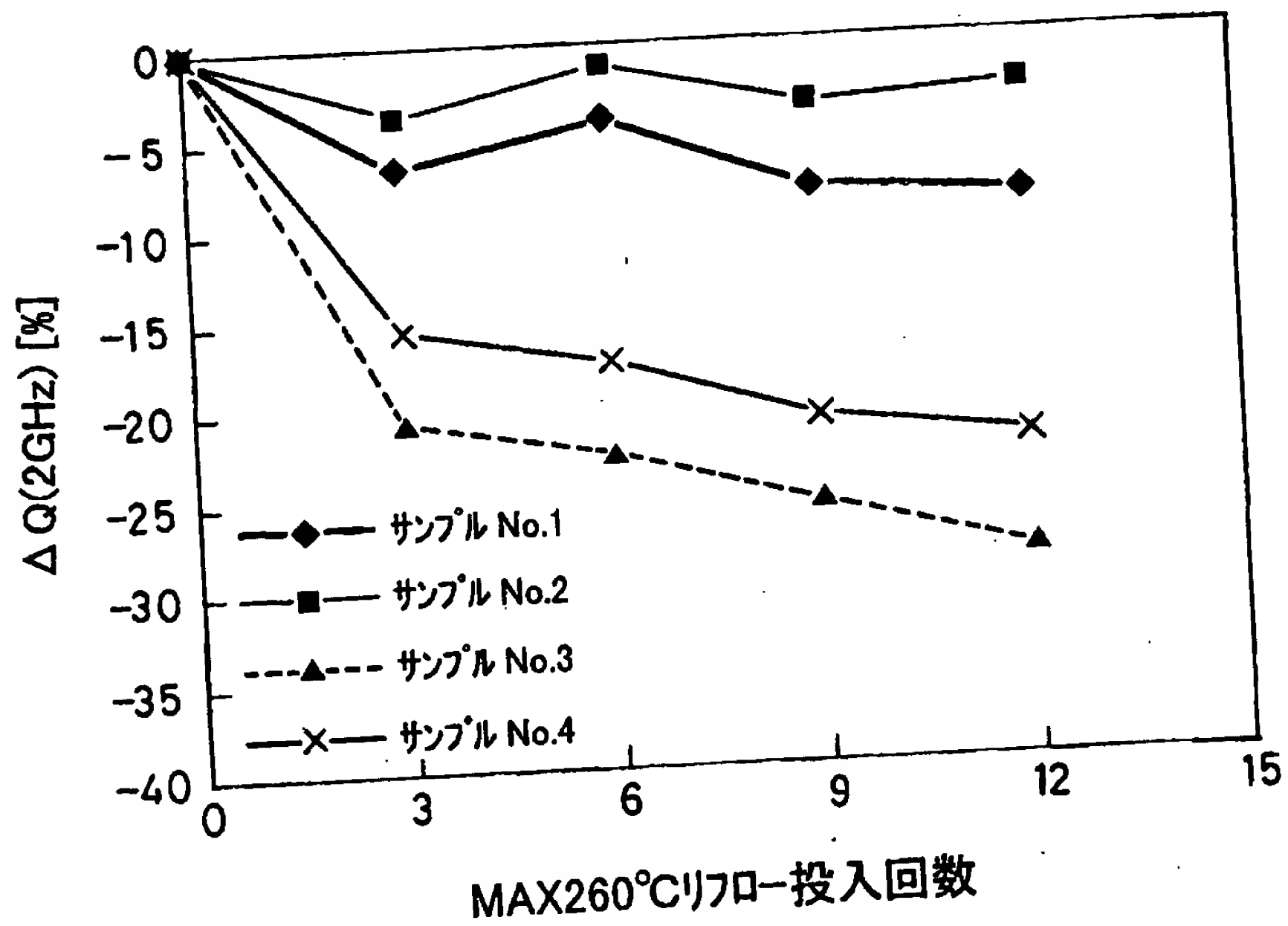
【図 4】



【図 5】



【図 6】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高温条件下あるいは高温・高湿条件下で経時させても、誘電率、誘電正接の変化の少ない、さらには、リフローのような高温条件下においても、誘電率、誘電正接の変化の少ない複合誘電体材料と、これを得るために用いられる硬化性ポリビニルベンジルエーテル樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 ポリビニルベンジルエーテル化合物と、カップリング剤（好ましくは、熱分解開始温度 2 5 0℃以上）により表面処理を施した誘電体粉末とを含有する硬化性ポリビニルベンジルエーテル樹脂組成物と、これを硬化して得られた複合誘電体材料。

【選択図】 なし

特2000-121629

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-121629
受付番号	50000510548
書類名	特許願
担当官	第四担当上席
作成日	平成12年 4月24日

<認定情報・付加情報>  
【提出日】

平成12年 4月21日

次頁無

出証特2000-3066433

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000003067]

1. 変更年月日

1990年 8月30日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

氏 名

ティーディーケイ株式会社

日本国特許庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

F066045

JC862 U.S. PTO  
09/748261  
12/27/00

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。  
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

2000年 5月19日

出願番号  
Application Number:

特願2000-147591

出願人  
Applicant(s):

ティーディーケー株式会社

2000年 8月18日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3066435

【書類名】 特許願

【整理番号】 2000P116

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H03B 5/18  
H01F 17/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケー  
イ株式会社内

【氏名】 高谷 稔

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケー  
イ株式会社内

【氏名】 小更 恒

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケー  
イ株式会社内

【氏名】 遠藤 敏一

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケー  
イ株式会社内

【氏名】 高原 誠志

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケー  
イ株式会社内

【氏名】 阿部 敏之

【特許出願人】

【識別番号】 000003067

【氏名又は名称】 ティーディーケー株式会社

【代表者】 澤部 肇

【代理人】

【識別番号】 100082865

【弁理士】

【氏名又は名称】 石井 陽一

【電話番号】 3839-0367

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成11年特許願第375753号

【出願日】 平成11年12月28日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 007146

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

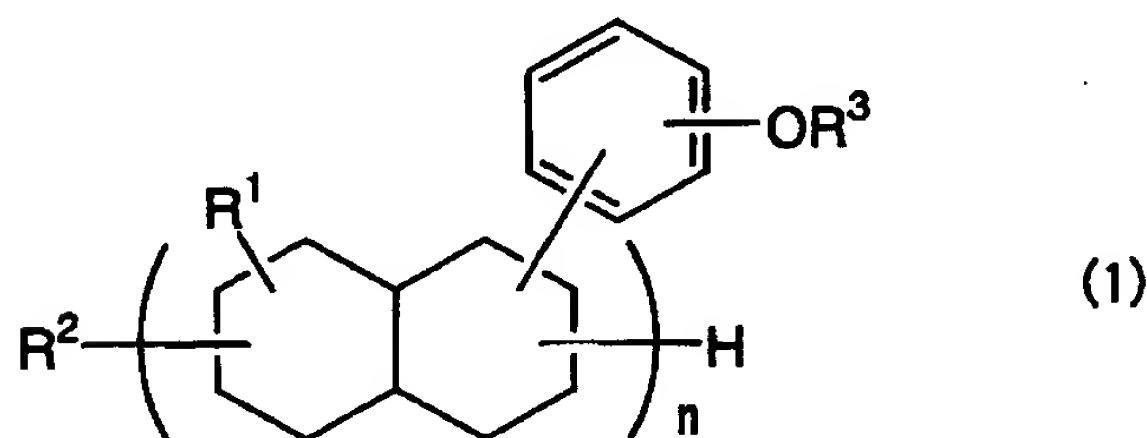
【発明の名称】 電子部品

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくともポリビニルベンジルエーテル化合物を有する有機誘電体層、ポリビニルベンジルエーテル化合物に磁性粉が分散されている複合磁性体層、ポリビニルベンジルエーテル化合物に誘電体粉末が分散されている複合誘電体層のいずれかを有する電子部品。

【請求項 2】 前記ポリビニルベンジルエーテル化合物は、下記一般式（1）で示される請求項 1 の電子部品。

【化 1】



（式中、 $R^1$  はメチル基またはエチル基を示し、 $R^2$  は水素原子または炭素数 1 ～ 10 の炭化水素基を示し、 $R^3$  は水素原子またはビニルベンジル基を示し（但し、水素原子とビニルベンジル基とのモル比は 60 : 40 ～ 0 : 100 である）、 $n$  は 2 ～ 4 の数を示す）で示されるポリビニルベンジルエーテル化合物。

【請求項 3】 少なくとも強化繊維を包含する層を 1 層有する請求項 1 または 2 の電子部品。

【請求項 4】 ポリビニルベンジルエーテル化合物を有し、  
比誘電率が 2.6 ～ 3.5、誘電正接が 0.0025 ～ 0.005 である有機誘電体層を少なくとも 1 層有する請求項 1 ～ 3 のいずれかの電子部品。

【請求項 5】 ポリビニルベンジルエーテル化合物中に誘電体粉末が分散されていて、

前記誘電体粉末の比誘電率が 20 ～ 10000、誘電正接が 0.01 ～ 0.001 であり、

全体の比誘電率が 5 ～ 20、誘電正接が 0.0025 ～ 0.0075 である第

1 の複合誘電体層を少なくとも1層有する請求項1～3のいずれかの電子部品。

【請求項6】 ポリビニルベンジルエーテル化合物中に誘電体粉末が分散されていて、

前記誘電体粉末の比誘電率が20～10000、誘電正接が0.01～0.0001、含有量が40～65体積%であり、

全体の比誘電率が10～40、誘電正接が0.0075～0.025である第

2 の複合誘電体層を少なくとも1層有する請求項1～3のいずれかの電子部品。

【請求項7】 ポリビニルベンジルエーテル化合物中に磁性粉が分散されていて、

前記磁性粉の含有量が25～65体積%であり、

全体の透磁率が3～20である複合磁性体層を少なくとも1層有する請求項1～3のいずれかの電子部品。

【請求項8】 少なくともいずれかの層に1種または2種以上の難燃剤を含有する請求項1～7のいずれかの電子部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、プリプレグおよび基板を用いた電子部品や積層回路に関し、特に高周波数領域（100MHz以上）での使用に好適であり、磁気特性を利用した用途や磁気シールドを目的とする使用に適したプリプレグおよび基板を用いた電子部品に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、通信用、民生用、産業用等の電子機器の分野における実装方法の小型化・高密度化への指向は著しいものがあり、それに伴って材料の面でもより優れた耐熱性、寸法安定性、電気特性、成形性が要求されつつある。

【0003】

高周波用電子部品もしくは高周波用多層基板としては、焼結フェライトや焼結セラミックを基板状に多層化、成形したものが一般に知られている。これらの材



料を多層基板にすることは、小型化が図れるというメリットがあることから従来より用いられてきた。

【 0 0 0 4 】

しかしながら、焼結フェライト材料では磁気特性を示す透磁率 $\mu$ の周波数特性が500MHz程度までしか延びないため、GHzの高周波帯域での使用は限られてしまっていたり、材料の比誘電率が大きく浮遊容量の影響を受け、高周波特性の低下という課題を有していた。

【 0 0 0 5 】

また、単に焼結セラミックを用いたのでは比誘電率を4以下にすることが困難であり、高周波特性を高めるためにはさらなる低誘電率が望まれていた。

【 0 0 0 6 】

高周波特性を改善する方法としては、焼結フェライト等のセラミック磁性材料、もしくはセラミック誘電材料と有機樹脂材料の複合材料による基板を提供する試みがなされている（特開平9-76341号公報、特開平11-192620号公報、特開平8-69712号公報）。しかしながら、未だに所望の高周波特性を得られていないというのが現状である。

【 0 0 0 7 】

さらに、焼結フェライトと焼結セラミックといった異材質を同一積層基板内部に含有させ、多層化させる場合においては、線膨張係数の違いによりクラックが発生し易いといった課題も有していた。

【 0 0 0 8 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、少なくとも高周波特性に優れた樹脂基板と、高周波特性に優れた磁性基板と、高周波特性に優れた誘電体基板とのいずれかを用いることで、高周波特性に優れ、ひいては総合的な電気特性に優れた高周波用電子部品を提供することである。

【 0 0 0 9 】

【課題を解決するための手段】

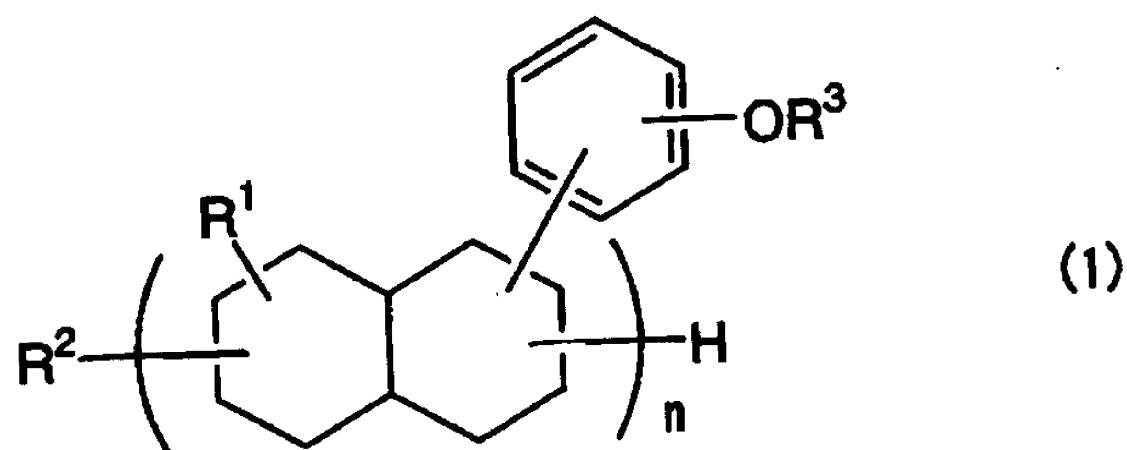
上記目的は、下記の本発明によって達成される。

(1) 少なくともポリビニルベンジルエーテル化合物を有する有機誘電体層、ポリビニルベンジルエーテル化合物に磁性粉が分散されている複合磁性体層、ポリビニルベンジルエーテル化合物に誘電体粉末が分散されている複合誘電体層のいずれかを有する電子部品。

(2) 前記ポリビニルベンジルエーテル化合物は、下記一般式(1)で示される上記(1)の電子部品。

【0010】

【化2】



【0011】

(式中、 $R^1$  はメチル基またはエチル基を示し、 $R^2$  は水素原子または炭素数1～10の炭化水素基を示し、 $R^3$  は水素原子またはビニルベンジル基を示し(但し、水素原子とビニルベンジル基とのモル比は60:40～0:100である)、 $n$ は2～4の数を示す)で示されるポリビニルベンジルエーテル化合物。

(3) 少なくとも強化繊維を包含する層を1層有する上記(1)または(2)の電子部品。

(4) ポリビニルベンジルエーテル化合物を有し、比誘電率が2.6～3.5、誘電正接が0.0025～0.005である有機誘電体層を少なくとも1層有する上記(1)～(3)のいずれかの電子部品。

(5) ポリビニルベンジルエーテル化合物中に誘電体粉末が分散されていて、前記誘電体粉末の比誘電率が20～10000、誘電正接が0.01～0.001であり、

全体の比誘電率が5～20、誘電正接が0.0025～0.0075である第1の複合誘電体層を少なくとも1層有する上記(1)～(3)のいずれかの電子

部品。

(6) ポリビニルベンジルエーテル化合物中に誘電体粉末が分散されていて

前記誘電体粉末の比誘電率が 2 0 ~ 1 0 0 0 0、誘電正接が 0. 0 1 ~ 0. 0 0 0 1、含有量が 4 0 ~ 6 5 体積%であり、

全体の比誘電率が 1 0 ~ 4 0、誘電正接が 0. 0 0 2 5 ~ 0. 0 0 7 5 である第 2 の複合誘電体層を少なくとも 1 層有する上記 (1) ~ (3) のいずれかの電子部品。

(7) ポリビニルベンジルエーテル化合物中に磁性粉が分散されていて、前記磁性粉の含有量が 2 5 ~ 6 5 体積%であり、

全体の透磁率が 3 ~ 2 0 である複合磁性体層を少なくとも 1 層有する上記 (1) ~ (3) のいずれかの電子部品。

(8) 少なくともいずれかの層に 1 種または 2 種以上の難燃剤を含有する上記 (1) ~ (7) のいずれかの電子部品。

【0 0 1 2】

【作用】

本発明は少なくともポリビニルベンジルエーテル化合物、ポリビニルベンジルエーテル化合物と磁性粉との複合材料、およびポリビニルベンジルエーテル化合物と誘電体粉末との複合材料のいずれかを用いて多層基板を構成することにより、比誘電率が小さく、高周波特性に優れた磁性基板と、高周波特性に優れた誘電体基板を可能としている。このことが、結果として総合的に高周波特性に優れた多層基板、これを用いた電子部品を可能としている。

【0 0 1 3】

なお、高周波用多層基板としては、フッ素樹脂、ポリイミド樹脂等の材料により構成されたものも検討されているが（特開平 1 1 - 1 1 6 6 7 2 号公報、特開平 7 - 3 3 5 4 4 0 号公報）、多層化が困難であるといった課題を有している。このため、本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物を用いた基板、およびその複合材では従来のガラスエポキシ基板と同等の工程で容易に多層化でき、既存の製造設備を使って製造できることから製造コストの面でも極めて有用である。

【0014】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の電子部品は、少なくともポリビニルベンジルエーテル化合物を有する有機誘電体層、ポリビニルベンジルエーテル化合物に磁性粉が分散されている複合磁性体層、ポリビニルベンジルエーテル化合物に誘電体粉末が分散されている複合誘電体層のいずれかを有する樹脂複合型の電子部品である。

【0015】

このような構成とすることによって、誘電率の調整が容易となり、低誘電率化も可能で、高周波数領域（100MHz以上、特に100MHz以上10GHz以下の領域）での使用に好適である。また、複合磁性体層は優れた磁気特性を利用した用途や磁気シールドを目的とした使用に適している。一方、複合誘電体層は高周波数帯域で、比較的高いQや $\epsilon$ を得ることも可能であり、こうした特性が要求される用途（例えばストリップラインや、インピーダンスの整合回路、遅延回路、アンテナ等の電子部品）に適した複合誘電体基板となり、しかも高強度である。

【0016】

また、このような複合磁性体層、あるいは複合誘電体層を用いて基板、積層型電子部品を形成する場合、接着剤等を用いることなく、銅箔との接着やパターニングが実現でき、かつ多層化を実現することができる。こうしたパターニングや多層化処理は、通常の基板製造工程と同じ工程でできるので、コストダウンおよび作業性の改善を図ることができる。また、このようにして得られる基板による電子部品は、高強度で、高周波特性の向上したものである。

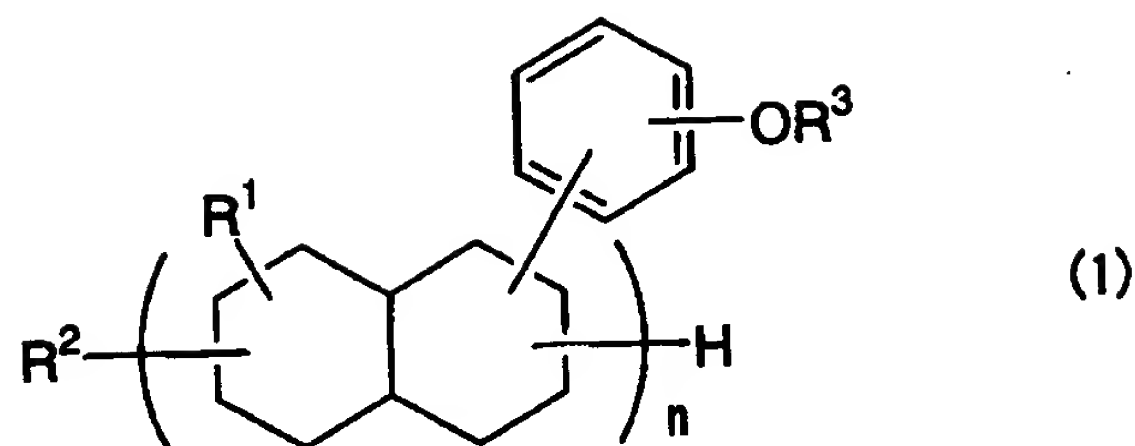
【0017】

さらに、本発明を説明する。

本発明の電子部品に用いられるポリビニルベンジルエーテル化合物は、下記一般式（1）で示されるものが好ましい。

【0018】

【化3】



【0019】

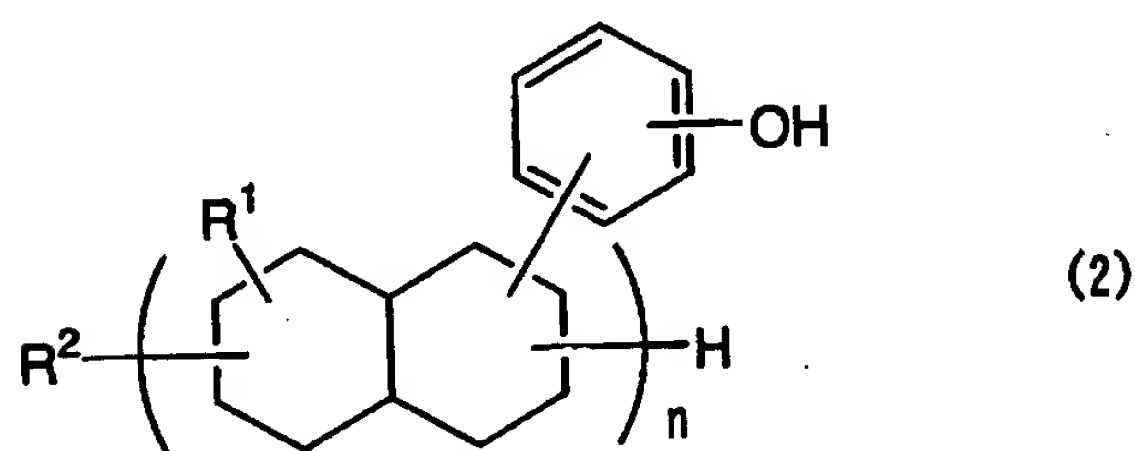
(式中、 $R^1$  はメチル基またはエチル基を示し、 $R^2$  は水素原子または炭素数1～10の炭化水素基を示し、 $R^3$  は水素原子またはビニルベンジル基を示し（但し、水素原子とビニルベンジル基とのモル比は60：40～0：100である）、 $n$  は2～4の数を示す)

【0020】

また本発明は、下記一般式(2)

【0021】

【化4】



【0022】

(式中、 $R^1$  はメチル基またはエチル基を示し、 $R^2$  は水素原子または炭素数1～10の炭化水素基を示し、 $n$  は2～4の数を示す)で示されるポリフェノールと、ビニルベンジルハライドとを、アルカリ金属水酸化物の存在下で反応させて得られる、上記一般式(1)で示されるポリビニルベンジルエーテル化合物を用いてもよい。

【0023】

上記一般式(1)で示される本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物において、 $R^1$  はメチル基またはエチル基を示し、 $R^2$  は水素原子または炭素数1～

10の炭化水素基、好ましくはベンジル基を表し、 $R^3$ は水素原子またはビニルベンジル基を表すものである。ここで、水素原子とビニルベンジル基とのモル比は60:40~0:100である。また、 $n$ は2~4の値を有する。本発明の一般式(1)のポリビニルベンジルエーテル化合物は、例えば、特開平9-31006号公報に記載されているように、上記一般式(2)に示されるポリフェノールと、ビニルベンジルハライドとを反応させることにより合成することができる。

## 【0024】

一般式(2)のポリフェノールは、市販されているものを利用することができ、例えば日本石油化学社製PP-700-300、PP-1000-180等が挙げられる。

## 【0025】

ビニルベンジルハライドとしては、 $p$ -ビニルベンジルクロライド、 $m$ -ビニルベンジルクロライド、 $p$ -ビニルベンジルクロライドと $m$ -ビニルベンジルクロライドとの混合体、 $p$ -ビニルベンジルブロマイド、 $m$ -ビニルベンジルブロマイドおよび $p$ -ビニルベンジルブロマイドと $m$ -ビニルベンジルブロマイドとの混合体等が挙げられる。中でも好ましくは、 $p$ -ビニルベンジルクロライド、および $p$ -ビニルベンジルクロライドと $m$ -ビニルベンジルクロライドとの混合体がい。  $p$ -ビニルベンジルクロライドを使用すると、対称性がよくなり、高融点、高軟化点のポリビニルベンジルエーテル化合物が得られる。また、 $p$ -ビニルベンジルクロライドと $m$ -ビニルベンジルクロライドとの混合体を使用すると、低融点、低軟化点のポリビニルベンジルエーテル化合物が得られ、作業性が良好となる。

## 【0026】

ポリフェノールとビニルベンジルハライドとの反応は、とくに制限されるものではないが、例えばポリフェノールとビニルベンジルハライドとを、極性中性溶媒中、アルカリ金属水酸化物を脱塩酸剤として用い反応させる方法が挙げられる。

## 【0027】

ポリフェノールとビニルベンジルハライドとの配合割合は、適宜設計することができるが、例えばモル比として、ポリフェノール：ビニルベンジルハライド＝100：40～100：120であることができる。

【0028】

極性中性溶媒としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジオキサン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、1,3-ジメトキシプロパン、1,2-ジメトキシプロパン、テトラメチレンスルホン、ヘキサメチルホスホアミド、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトンおよびこれらの混合物が挙げられる。

【0029】

アルカリ金属水酸化物としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムおよびこれらの混合物等が挙げられる。アルカリ金属水酸化物の配合割合は、例えばフェノール性水酸基1モルに対して1.1～2.0倍モル程度がよい。

【0030】

反応温度および反応時間は、それぞれ30～100℃で、0.5～20時間であればよい。

【0031】

これとは別の方法として、相間移動触媒、例えば第4級アンモニウム塩の存在下で、上記ポリフェノールとビニルベンジルハライドとを、水／有機溶剤混合液中、アルカリ金属水酸化物を脱塩酸剤として100℃までの温度で反応させることにより、本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物が得られる。

【0032】

なお、上記方法で本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物を製造した場合、ポリフェノールとビニルベンジルハライドの配合設計により、出発原料の一つである一般式(2)のポリフェノールにおけるフェノール性水酸基が、すべてビニルベンジル基に置換させないものを作ることができる。この場合、上記反応により得られるものは、本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物と一般式(2)のポリフェノールとの混合体である。本発明においては、特定割合未満、すな



わち両者に対して60モル%未満であれば、このポリフェノールは存在していてもよい。しかし、60モル%を超えると、後に行う硬化反応が十分に達成されず、また良好な誘電特性を示さなくなるので好ましくない。

【0033】

一般式(2)のポリフェノール水酸基のビニルベンジル基への置換率は、40～100モル%、好ましくは60～100モル%である。この置換率は、当然のことながら高ければ高いほど望ましい。この置換率は、ポリフェノールと、ビニルベンジルハライドとの配合設計により適宜調整することができる。

【0034】

ポリフェノールの存在が許されない場合は、ポリフェノールとビニルベンジルハライドとの配合設計および適当な手段、例えば溶媒/非溶媒系の組み合わせによる再沈殿精製法により未反応原料等を除去すればよい。

【0035】

本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物は、それ自体あるいは他の共重合可能な単量体と重合および硬化させることにより、広い周波数領域で良好で一定で、且つ温度や吸湿性に依存しにくい誘電特性を示し、さらに耐熱性にも優れる樹脂として使用することができる。

【0036】

共重合可能な単量体としては、例えばスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、ジビニルベンジルエーテル、アリルフェノール、アリルオキシベンゼン、ジアリルフタレート、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、ビニルピロリドン等が挙げられる。これらの単量体の配合割合は、ポリビニルベンジルエーテル化合物に対して、2～50重量%程度である。

【0037】

また、本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物は、既知の熱硬化性樹脂、例えばビニルエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、マレイミド樹脂、ポリフェノールのポリシアナート樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ビニルベンジル化合物等や、既知の熱可塑性樹脂、例えばポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホン、ポリアセタール、ジシクロペンタジエン系樹脂等と組み合わせて使用



することも可能である。その配合割合は、本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物に対して5～90重量%程度である。中でも好ましくは、ビニルエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、マレイミド樹脂、ポリフェノールのポリシアナート樹脂、エポキシド樹脂およびこれらの混合物からなる群から選ばれる少なくとも1種である。

【0038】

本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物自体、あるいはこの化合物と他の単量体または熱硬化性樹脂とを含有してなる硬化性樹脂組成物の重合および硬化は、公知の方法で行うことができる。硬化は、硬化剤の存在下または不存在下のいずれでも可能である。硬化剤を使用する場合は、例えば過酸化ベンゾイル、メチルエチルケトンパーオキシド、ジクミルパーオキシド、*tert*-ブチルパーベンゾエート等の公知のラジカル重合開始剤を使用することができる。使用量は、ポリビニルベンジルエーテル化合物100重量部に対して0～10重量部である。

【0039】

硬化温度は、硬化剤の使用の有無および硬化剤の種類によっても異なるため一概に規定できないが、20～250℃、好ましくは50～250℃である。温度が20℃未満では、十分な硬化が得られない。

【0040】

また、硬化の調整のために、ハイドロキノン、ベンゾキノン、銅塩等を配合できる。

【0041】

本発明の電子部品は、上記ポリビニルベンジルエーテル化合物から形成され、比誘電率が2.6～3.5、誘電正接が0.0025～0.005である有機誘電体層を少なくとも1層有することが好ましい。このような、有機誘電体層は、分布容量を少なくすることができるため、特にコイル等のインダクタ素子の形成に適している。

【0042】

本発明の電子部品は、ポリビニルベンジルエーテル化合物中に誘電体粉末が分散されていて、前記誘電体粉末の比誘電率が20～10000、誘電正接が0.

0.1～0.0001であり、全体の比誘電率が5～20、誘電正接が0.0025～0.0075である第1の複合誘電体層を少なくとも1層有することが好ましい。このような構成とすることにより、適度な誘電率と、高いQとを得ることができ、伝達ロスが少なくなり、特にバルントランス、アンテナ、パワーアンプ等の電子回路の形成に適している。

#### 【0043】

本発明の電子部品は、ポリビニルベンジルエーテル化合物中に誘電体粉末が分散されていて、前記誘電体粉末の比誘電率が20～10000、誘電正接が0.01～0.0001、含有量が40～65 vol%であり、全体の比誘電率が10～40、誘電正接が0.0075～0.025である第2の複合誘電体層を少なくとも1層有することが好ましい。このような構成とすることにより、適度なQ値と高い誘電率を得ることができ、特にコンデンサやパッチアンテナ、あるいはVCO（電圧制御発振器）、パワーアンプ等の電子回路の形成に適している。

#### 【0044】

本発明の電子部品は、ポリビニルベンジルエーテル化合物中に磁性粉が分散されていて、この磁性粉の含有量が25～65体積%であり、全体の透磁率が3～20である複合磁性体層を少なくとも1層有することが好ましい。このような構成とすることにより、適度な透磁率を確保しつつ低誘電率となり、高周波数領域（100MHz以上、特に100MHz以上10GHz以下の領域）での使用が可能となり、磁性粉の含有量を大きくできることから磁気特性を利用した電子部品や電子部品の磁気シールドに適したものとなる。

#### 【0045】

これらの構成層は、少なくとも上記いずれかの層が一層以上含まれていればよく、目的とする電子部品の構成、機能等により適宜組み合わせて用いればよい。

#### 【0046】

本発明に用いるセラミクス粉末、特に上記第1の複合誘電体層に含有されるセラミック粉末は高いQとある程度の比誘電率を持つことを必要とする。特に2GHzでの比誘電率が20～10000、誘電正接が0.01～0.0001であることが好ましく、さらにQが250～50000であることが好ましい。このよ

うな構成により高いQと比誘電率の複合誘電体を得ることが可能である。

【 0 0 4 7 】

本発明に用いるセラミクス粉末は、高周波数帯域において、分散媒となる樹脂よりも大きい比誘電率とQを持つセラミクス粉末であればよく、2種類以上用いてもよい。セラミック粉末は、第1の複合誘電体層全体の比誘電率が5～20、誘電正接が0.0025～0.0075となるように含有されていればよい。

【 0 0 4 8 】

セラミクス粉末はサファイヤなどの単結晶粉末や多結晶のアルミナ粉末でもよく、これらも含めて、セラミクス粉末の種類は例えば以下の組成を主成分とする誘電体の粉末であることが好ましい。併せて2GHzにおける比誘電率 $\epsilon$ およびQ値を示す。

【 0 0 4 9 】

$\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  [ $\epsilon=7$ ,  $Q=20000$ ]、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  [ $\epsilon=9.8$ ,  $Q=40000$ ]、 $\text{MgTiO}_3$  [ $\epsilon=17$ ,  $Q=22000$ ]、 $\text{ZnTiO}_3$  [ $\epsilon=26$ ,  $Q=800$ ]、 $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  [ $\epsilon=15$ ,  $Q=700$ ]、 $\text{TiO}_2$  [ $\epsilon=104$ ,  $Q=15000$ ]、 $\text{CaTiO}_3$  [ $\epsilon=170$ ,  $Q=1800$ ]、 $\text{SrTiO}_3$  [ $\epsilon=255$ ,  $Q=700$ ]、 $\text{SrZrO}_3$  [ $\epsilon=30$ ,  $Q=1200$ ]、 $\text{BaTiO}_3$  [ $\epsilon=42$ ,  $Q=5700$ ]、 $\text{BaTi}_4\text{O}_9$  [ $\epsilon=38$ ,  $Q=9000$ ]、 $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$  [ $\epsilon=39$ ,  $Q=9000$ ]、 $\text{Ba}_2(\text{Ti},\text{Sn})_9\text{O}_{20}$  [ $\epsilon=37$ ,  $Q=5000$ ]、 $\text{ZrTiO}_4$  [ $\epsilon=39$ ,  $Q=7000$ ]、 $(\text{Zr},\text{Sn})\text{TiO}_4$  [ $\epsilon=38$ ,  $Q=7000$ ]、 $\text{BaNd}_2\text{Ti}_5\text{O}_{14}$  [ $\epsilon=83$ ,  $Q=2100$ ]、 $\text{BaSm}_2\text{TiO}_{14}$  [ $\epsilon=74$ ,  $Q=2400$ ]、 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-BaO}$  [ $\epsilon=88$ ,  $Q=2000$ ]、 $\text{PbO-BaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 系 [ $\epsilon=90$ ,  $Q=5200$ ]、 $(\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 系 [ $\epsilon=88$ ,  $Q=2000$ ]、 $\text{PbO-BaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 系 [ $\epsilon=105$ ,  $Q=2500$ ]、 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  [ $\epsilon=44$ ,  $Q=4000$ ]、 $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  [ $\epsilon=37$ ,  $Q=1100$ ]、 $(\text{Li},\text{Sm})\text{TiO}_3$  [ $\epsilon=81$ ,  $Q=2050$ ]、 $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$  [ $\epsilon=25$ ,  $Q=35000$ ]、 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$  [ $\epsilon=30$ ,  $Q=14000$ ]、 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  [ $\epsilon=41$ ,  $Q=9200$ ]、 $\text{Sr}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  [ $\epsilon=40$ ,  $Q=4000$ ] 等。

【 0 0 5 0 】

より好ましくは、以下の組成を主成分とするものである。

$\text{TiO}_2$ 、 $\text{CaTiO}_3$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{BaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 系、 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-BaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 系、 $\text{BaTi}_4\text{O}_9$ 、 $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ 、 $\text{Ba}_2(\text{Ti},\text{Sn})_9\text{O}_{20}$ 系、 $\text{MgO-TiO}_2$ 系、 $\text{ZnO-TiO}_2$ 系、 $\text{MgO-SiO}_2$ 系、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  等。

【 0 0 5 1 】

セラミクス粉末の粒径は、樹脂との混練性等を考えると、平均粒径0.2～100 $\mu\text{m}$ 程度が好ましく、粒径が小さくなると、樹脂との混練がしにくくなる。また、粒径が大きくなると、不均一となり、均一な分散を行うことができず、粉末の含有量が多い組成の成形の際に、緻密な成型体を得られない。

【0052】

本発明の第1の複合誘電体層は、ポリビニルベンジルエーテル化合物から得られる樹脂と上記セラミクスとを主成分とするものであるが、ポリビニルベンジルエーテル化合物とセラミクス粉末との合計量を100vol%としたとき、セラミクス粉末の含有量は10vol%以上70vol%未満であり、好ましくは20vol%以上60vol%以下の範囲である。

【0053】

セラミクス粉末が70vol%以上であると緻密な組成物が得られなくなる。また、セラミクス粉末を添加しない場合に比べて、Qが大きく低下することもある。一方、セラミクス粉末が10vol%未満であると、セラミクス粉末を含有する効果があまりみられない。

【0054】

本発明の第1の複合誘電体層は各成分を上記の範囲内で適宜設定することにより、ポリビニルベンジルエーテル化合物から得られる樹脂よりも大きくすることができ、必要に応じた比誘電率と高いQを得ることが可能となる。

【0055】

本発明に用いるセラミクス粉末、特に上記第2の複合誘電体層に含有されるセラミックス粉末は特に高い比誘電率を持つことを必要とする。

【0056】

比誘電率が、好ましくは比誘電率が20～10000、誘電正接が0.01～0.0001であることが好ましく、さらにQが250～50000であることが好ましい。このようなセラミクス粉末をポリビニルベンジルエーテル化合物が好ましい。このようなセラミクス粉末をポリビニルベンジルエーテル化合物から得られる樹脂中に分散させることで、より高い比誘電率の複合誘電体を得ることが可能である。

【0057】

本発明に用いるセラミクス粉末は、高周波数帯域、特に 2 GHz において、第 2 の複合誘電体層全体の比誘電率が 1 0 ~ 4 0、誘電正接が 0. 0 0 7 5 ~ 0. 0 2 5 とできる粉末であればよく、2 種類以上用いてもよいが、以下の組成を主成分とする誘電体の粉末から選択されるものが好ましい。併せて 2 GHz における比誘電率  $\epsilon$  を示す。

【 0 0 5 8 】

$\text{BaTiO}_3$  [ $\epsilon = 1500$ ]、 $(\text{Ba}, \text{Pb})\text{TiO}_3$  系 [ $\epsilon = 6000$ ]、 $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$  系 [ $\epsilon = 9000$ ] ( $\text{Ba}, \text{Sr}$ )  $\text{TiO}_3$  系 [ $\epsilon = 7000$ ]。

【 0 0 5 9 】

より好ましくは、以下の組成を主成分とする誘電体の粉末から選択される。

$\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$  系。

【 0 0 6 0 】

セラミクス粉末は単結晶や多結晶の粉末でもよい。

【 0 0 6 1 】

セラミクス粉末の粒径は、樹脂との混練性を考えると、平均粒径 0. 2 ~ 1 0 0  $\mu\text{m}$  程度が好ましく、粒径が小さくなると、樹脂との混練がしにくくなる。また、粒径が大きくなると、不均一となり、均一な分散を行うことができず、粉末の含有量が多い組成の成形の際に、緻密な成形体を得られない。

【 0 0 6 2 】

本発明の第 2 の複合誘電体層は、ポリビニルベンジルエーテル化合物から得られる樹脂と上記のセラミクスとを主成分とするものであるが、ポリビニルベンジルエーテル化合物とセラミクス粉末との合計量を 1 0 0 vol% としたとき、セラミクス粉末の含有量は 4 0 vol% 以上 6 5 vol% 未満であり、好ましくは 4 0 vol% 以上 6 0 vol% 以下の範囲である。

【 0 0 6 3 】

フェライトとしては、 $\text{Mn}-\text{Mg}-\text{Zn}$  系、 $\text{Ni}-\text{Zn}$  系、 $\text{Mn}-\text{Zn}$  系などであり、 $\text{Mn}-\text{Mg}-\text{Zn}$  系、 $\text{Ni}-\text{Zn}$  系などが好ましい。

【 0 0 6 4 】

強磁性金属としては、カーボニル鉄、鉄-シリコン系合金、鉄-アルミ-珪素

系合金（商標名：センダスト）、鉄-ニッケル系合金（商標名：パーマロイ）、アモルファス系（鉄系、コバルト系）などが好ましい。

【 0 0 6 5 】

これらを粉末にするための手段は、粉碎、造粒など公知の方法に従えばよい。

【 0 0 6 6 】

磁性粉の粒径は  $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$  であることが好ましく、平均粒径は  $1 \sim 50 \mu\text{m}$  であることが好ましい。このような粒径とすることによって、磁性粉の分散性が良好となり、本発明の効果が向上する。これに対し、磁性粉の粒径が大きくなるとペースト化した際に沈降し易くなり、均一に分散しにくい。また、肉薄の基板、プリプレグを形成しようとした場合に、表面の平滑性を得ることが困難になってくる。粒径をあまり小さくすることは實際上困難であり、 $0.01 \mu\text{m}$  程度が限度である。

【 0 0 6 7 】

磁性粉の粒度は均一であることが好ましく、必要に応じ、ふるい分けなどにより粒度をそろえてもよい。磁性粉の形状は、球形、扁平、楕円形のいずれのものでも良く、その用途により使い分ければよい。また、必要に応じて表面に酸化、カップリング、有機絶縁材のコーティングなどの処理を施してもよい。

【 0 0 6 8 】

さらに、種類、粒度分布の異なる磁性粉を 2 種以上用いてもよい。その際の混合比は任意であり、用途により用いる材料、粒度分布、混合比を調整すればよい。

【 0 0 6 9 】

磁性粉の透磁率  $\mu$  は  $10 \sim 1000000$  であることが好ましい。また、バルクの絶縁性は高い方が基板化した際の絶縁性が向上して好ましい。

【 0 0 7 0 】

本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物と磁性粉との混合比としては、形成される複合磁性体層全体の透磁率が  $3 \sim 20$  となるように添加されていればよい。特にガラスクロスなどに塗布するペースト段階で、樹脂と磁性粉との比率で示した場合、磁性粉の含有量は  $25 \sim 65 \text{ vol\%}$  ( $50 \sim 90 \text{ wt\%}$ ) であること



が好ましい。このような磁性粉の含有量とすることで、複合磁性体層全体の透磁率が3～20となり、本発明の効果が向上する。これに対し、磁性粉の含有量が多くなるとスラリー化して塗工することが困難になり、基板、プリプレグの作製が困難になる。一方、磁性粉の含有量が少なくなると透磁率を確保できなくなる場合があり、磁気特性が低下してしまう。

【0071】

本発明の難燃剤としては、通常基板の難燃化のために用いられている種々の難燃剤を用いることができる。具体的には、ハロゲン化リン酸エステル、ブロム化エポキシ樹脂等のハロゲン化物、また、リン酸エステルアミド系等の有機化合物や、三酸化アンチモン、水素化アルミニウム等の無機材料を用いることができる。これらのなかでも、ハロゲン化リン酸エステル、リン酸エステルアミド系等が好ましく、特にハロゲン化リン酸エステルが好ましい。

【0072】

本発明のポリビニルベンジルエーテル化合物と難燃剤との混合比としては、難燃剤にハロゲン化リン酸エステルを用いる場合、ガラスクロスなどに塗布するペースト段階で、樹脂とハロゲン化リン酸エステルとの比率で示した場合、次の関係を満たすことが好ましい。

【0073】

ポリビニルベンジルエーテル化合物：ハロゲン化リン酸エステル  
= 100 : 100 ~ 100 : 900

【0074】

すなわち、ハロゲン化リン酸エステルの含有量は40～60wt%であることが好ましい。このような難燃剤の含有量とすることで、本発明の効果が向上する。これに対し、難燃剤の含有量が多くなると樹脂の有する特性、特に電気的特性が劣化してくる。一方、難燃剤の含有量が少なくなると難燃化が困難となり、特にUL規格の94V0を満足することが困難になってくる。

【0075】

本発明に用いられるガラスクロス等の強化繊維は、目的・用途に応じて種々のものであってよく、市販品をそのまま用いることができる。このときの強化繊維

は、電氣的な特性に応じてEガラスクロス ( $\epsilon = 7$ 、 $\tan \delta = 0.003$ 、1 GHz)、Dガラスクロス ( $\epsilon = 4$ 、 $\tan \delta = 0.0013$ 、1 GHz)、Hガラスクロス ( $\epsilon = 11$ 、 $\tan \delta = 0.003$ 、1 GHz) 等を使い分けてもよい。また、層間密着力向上のため、カップリング処理などを行ってもよい。その厚さは  $100 \mu\text{m}$  以下、特に  $20 \sim 60 \mu\text{m}$  であることが好ましい。布重量としては、 $120 \text{g}/\text{m}^2$  以下、特に  $20 \sim 70 \text{g}/\text{m}^2$  が好ましい。

【0076】

また、ポリビニルベンジルエーテル化合物とガラスクロスとの配合比は、重量比で、ポリビニルベンジルエーテル化合物／ガラスクロスが  $4/1 \sim 1/1$  であることが好ましい。このような配合比とすることによって本発明の効果が向上する。これに対し、この比が小さくなって、エポキシ樹脂量が少なくなると銅箔との密着力が低下し、基板の平滑性に問題が生じる。逆にこの比が大きくなって、エポキシ樹脂量が多くなると使用できるガラスクロスの選択が困難となり、薄肉での強度の確保が困難となる。

【0077】

使用する金属箔としては、金、銀、銅、アルミニウムなど導電率の良好な金属のなかから好適なものを用いればよい。これらのなかでも特に銅が好ましい。

【0078】

金属箔を作製する方法としては、電解、圧延法等種々の公知の方法を用いることができるが、箔ピール強度をとりたい場合には電解箔を、高周波特性を重視したい場合には、表面凹凸による表皮効果の影響の少ない圧延箔を使用するとよい。

【0079】

金属箔の厚みとしては、 $8 \sim 70 \mu\text{m}$  が好ましく、特に  $12 \sim 35 \mu\text{m}$  が好ましい。

【0080】

本発明において、電子部品の基礎となるプリプレグを得るには、所定の配合比としたセラミック粉末、磁性粉、必要により難燃剤とポリビニルベンジルエーテル化合物とを含み、溶剤に混練してスラリー化したペーストを塗布して、乾燥（



Bステージ化)する工程に従う。この場合に用いられる溶剤は揮発性溶剤が好ましく、上記極性中性溶媒が特に好ましく、ペーストの粘度を調整し塗工しやすくする目的で用いられる。混練はボールミル、攪拌等により公知の方法によって行えばよい。ペーストを金属箔上に塗工、またはガラスクロス上に含浸することにより、形成することができる。

## 【0081】

プリプレグの乾燥(Bステージ化)は、含有するセラミック粉末、磁性粉、必要により難燃剤の含有量などにより適宜調整すればよいが、通常、100~120℃、0.5~3時間とすればよい。乾燥、Bステージ化した後の厚みは50~300 $\mu$ m程度が好ましく、その用途や要求される特性(パターン幅および精度、直流抵抗)等により最適な膜厚に調整すればよい。

## 【0082】

プリプレグは、図72または図73に示すような方法により製造することができる。この場合、図72の方法は比較的量産に適しており、図73の方法は、膜厚制御を行い易く、特性の調整が比較的容易に行えるという特徴を有している。図72において、(a)に示すように、ロール状に巻回されたガラスクロス101aは、このロール101aから繰り出され、ガイドローラ111を介して塗工槽110に搬送される。この塗工槽110には、溶剤中に分散されているセラミック粉末、磁性粉、必要により難燃剤とポリビニルベンジルエーテル化合物がスラリー状調整されており、この塗工槽110をガラスクロスが通過すると、上記スラリー中に浸漬され、ガラスクロスに塗工されるとともに、その中のすきまが埋められることになる。

## 【0083】

塗工槽110を通過したガラスクロスは、ガイドローラ112a, 112bを介して乾燥炉120に導入される。乾燥炉に導入された樹脂含浸ガラスクロスは、所定の温度と時間乾燥され、Bステージ化されるとともに、ガイドローラ121により方向転換して巻取ローラ130に巻回される。

## 【0084】

そして、所定の大きさに切断されると、(b)に示すように、ガラスクロス1

01の両面にセラミック粉末、磁性粉、必要により難燃剤を含有した樹脂が配置されたプリプレグが得られる。

## 【0085】

さらに、(c)に示すように、得られたプリプレグの上下両面上に銅箔などの金属箔103を配置し、これを加熱・加圧プレスすると、(d)に示すような両面金属箔付き基板が得られる。加熱加圧条件は100～200℃の温度、 $9.8 \times 10^5 \sim 7.84 \times 10^6 \text{ Pa}$  ( $10 \sim 80 \text{ kgf/cm}^2$ )の圧力とすればよく、このような条件下で0.5～20時間程度成形することが好ましい。成形は条件をかえて複数段階に分けて行うことができる。なお、金属箔を設けない場合には、金属箔を配置することなく加熱・加圧プレスすればよい。

## 【0086】

次に、図73の製造方法について説明する。図73において、(a)に示すように、セラミック粉末、磁性粉、必要により難燃剤とポリビニルベンジルエーテル化合物を溶剤中に分散したスラリー102aをドクターブレード150等によってクリアランスを一定に保ちながら銅箔などの金属箔上に塗工する。

## 【0087】

そして、所定の大きさに切断されると、(b)に示すように、金属箔103の上面にセラミック粉末、磁性粉、必要により難燃剤を含有した樹脂が配置されたプリプレグが得られる。

## 【0088】

さらに、(c)に示すように、ガラスクロス101の上下両面に得られたプリプレグ102、103をそれぞれ樹脂102側を内面にして配置し、これを加熱・加圧プレスすると、(d)に示すような両面金属箔付き基板が得られる。加熱加圧条件は上記と同様でよい。

## 【0089】

電子部品を構成する基板、およびプリプレグは、上記塗工法以外に材料を混練し、固体状とした混練物を成型することによっても得ることができる。この場合、原料が固体状であるため、厚みを取りやすく、比較的厚みのある基板、プリプレグを形成する方法として適している。

## 【 0 0 9 0 】

混練は、少なくともポリビニルベンジルエーテル化合物の融点以上である必要がある。ポリビニルベンジルエーテル化合物の融点は、通常、 $50 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 程度である。混練は、ボールミル、攪拌、混練機などの公知の方法で行えばよい。その際、必要により溶媒を用いてもよい。また、必要に応じてペレット化、粉末化してもよい。

## 【 0 0 9 1 】

得られた、ペレット化、粉末化等された混練物を金型を用いて加熱・加圧成型する。成型条件としては、 $100 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、 $0.5 \sim 3$ 時間、 $4.9 \times 10^5 \sim 7.84 \times 10^6 \text{Pa}$  ( $5 \sim 80 \text{kgf/cm}^2$ ) 圧力とすればよい。

## 【 0 0 9 2 】

この場合に得られるプリプレグの厚みとしては、 $0.05 \sim 5 \text{mm}$ 程度である。プリプレグの厚みは、所望する板厚、誘電体粉や磁性粉の含有率に応じて適宜調整すればよい。

## 【 0 0 9 3 】

さらに、上記同様に得られたプリプレグの上下両面上に銅箔などの金属箔を配置し、これを加熱・加圧プレスすると両面金属箔付き基板が得られる。加熱加圧条件は $100 \sim 200^{\circ}\text{C}$ の温度、 $9.8 \times 10^5 \sim 7.84 \times 10^6 \text{Pa}$  ( $10 \sim 80 \text{kgf/cm}^2$ ) の圧力とすればよく、このような条件下で $0.5 \sim 20$ 時間程度成形することが好ましい。成形は条件をかえて複数段階に分けて行うことができる。なお、金属箔を設けない場合には、金属箔を配置することなく加熱・加圧プレスすればよい。

## 【 0 0 9 4 】

このようにして得られる成形材料としての基板（有機複合材料）は、透磁率および誘電率の高周波数特性に優れる。また絶縁材として耐えうる絶縁特性に優れる。さらには、後述のように銅箔付基板とした場合、銅箔との接着強度が大きい。また半田耐熱性等の耐熱性に優れる。

## 【 0 0 9 5 】

本発明のプリプレグは銅箔と重ねて加熱加圧して成形することにより銅箔付基

板を形成することができる。この場合の銅箔の厚さは12～35 $\mu\text{m}$ 程度である。

#### 【0096】

このような銅箔付基板には、両面パターンニング基板や多層基板などがある。

#### 【0097】

図74、図75には両面パターンニング基板形成例の工程図を示す。図74、図75に示されるように、所定厚さのプリプレグ1と所定厚さの銅(Cu)箔2とを重ねて加圧加熱して成形する(工程A)。次にスルーホールをドリリングにより形成する(工程B)。形成したスルーホールに銅(Cu)メッキを施し、メッキ膜4を形成する(工程C)。さらに両面の銅箔2にパターンニングを施し、導体パターン21を形成する(工程D)。その後、図74に示されるように、外部端子等の接続のためのメッキを施す(工程E)。この場合のメッキはNiメッキ後にさらにPdメッキを施す方法、Niメッキ後にさらにAuメッキを施す方法(メッキは電解または無電解メッキ)、半田レベラーを用いる方法により行われる。

#### 【0098】

図76、図77には多層基板形成例の工程図であり、4層積層する例が示されている。図76、図77に示されるように、所定厚さのプリプレグ1と所定厚さの銅(Cu)箔2とを重ねて加圧加熱して成形する(工程a)。次に両面の銅箔2にパターンニングを施し、導体パターン21を形成する(工程b)。このようにして得られた両面パターンニング基板の両面に、さらに所定厚さのプリプレグ1と銅箔2とを重ねて、同時に加圧加熱して成形する(工程c)。次にスルーホールをドリリングにより形成する(工程d)。形成したスルーホールに銅(Cu)メッキを施し、メッキ膜4を形成する(工程e)。さらに両面の銅箔2にパターンニングを施し、導体パターン21を形成する(工程f)。その後図76に示されるように、外部端子との接続のためのメッキを施す(工程g)。この場合のメッキはNiメッキ後にさらにPdメッキを施す方法、Niメッキ後にさらにAuメッキを施す方法(メッキは電解または無電解メッキ)、半田レベラーを用いる方法により行われる。

## 【 0 0 9 9 】

上記の加熱加圧の成形条件は、 $100 \sim 200^{\circ}\text{C}$ の温度、 $9.8 \times 10^5 \sim 7.84 \times 10^6 \text{Pa}$  ( $10 \sim 80 \text{kgf/cm}^2$ )の圧力で、 $0.5 \sim 20$ 時間とすることが好ましい。

## 【 0 1 0 0 】

本発明では、前記例に限らず、種々の基板を形成することができる。例えば、成形材料としての基板や、銅箔付基板とプリプレグとを用い、プリプレグを接着層として多層化することも可能である。

## 【 0 1 0 1 】

また、プリプレグや成形材料としての基板と銅箔とを接着する態様において、前述のセラミック粉末、磁性粉、必要により難燃剤とポリビニルベンジルエーテル化合物とブチルカルビトールアセテート等の高沸点溶剤とを混練して得られた複合誘電体材料や複合磁性材料ペーストをパターンニングした基板の上にスクリーン印刷等にて形成してもよく、これにより特性の向上を図ることができる。

## 【 0 1 0 2 】

このようなプリプレグ、銅箔付き基板、積層基板等と素子構成パターン、構成材料を組み合わせることにより、電子部品を得ることができる。

## 【 0 1 0 3 】

本発明の電子部品は、上記のようなコンデンサ（キャパシタ）、コイル（インダクタ）、フィルター等の他、これらと、あるいはそれ以外に配線パターン、増幅素子、機能素子を組み合わせ、アンテナや、RFモジュール（RF増幅段）、VCO（電圧制御発振回路）、パワーアンプ（電力増幅段）等の高周波電子回路、光ピックアップなどに用いられる重畳モジュール等の高周波用電子部品を得ることができる。

## 【 0 1 0 4 】

## 【実施例】

以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

## &lt;実施例 1&gt;

図 1、図 2 は、本発明の第 1 の実施態様であるインダクタを示した図であり、図 1 は透視斜視図、図 2 は断面図を表している。

## 【 0 1 0 5 】

図において、インダクタ 1 0 は本発明の樹脂を有する構成層（プリプレグないし基板）1 0 a ~ 1 0 e と、この構成層 1 0 b ~ 1 0 e 上に形成されている内部導体（コイルパターン）1 3 と、この内部導体 1 3 を電氣的に接続するためのビアホール 1 4 とを有する。このビアホール 1 4 はドリル、レーザー加工、エッチング等により形成することができる。また、形成されたコイルの終端部は、それぞれインダクタ 1 0 の端面に形成された貫通ビア 1 2 とそれから僅かに上下面方向に形成されたランドパターン 1 1 と接続されている。貫通ビア 1 2 は、ダイシング、V カット等により、半分に切断された構造となっている。これは、集合基板で複数の素子を形成し、最終的に個片に切断する際に貫通ビア 1 2 の中心から切断するためである。

## 【 0 1 0 6 】

このインダクタ 1 0 の構成層 1 0 a ~ 1 0 e には、高周波用のチップインダクタとしての用途を考えたとき、分布容量をできるだけ減らす必要があることから比誘電率を 2. 6 ~ 3. 5 とすることが好ましく、上記の有機誘電体層を用いることが好ましい。また、共振回路を構成するインダクタにおいては、積極的に分布容量を用いる場合があり、このような用途では比誘電率を 5 ~ 4 0 とすることが好ましく、上記の第 1、第 2 の複合誘電体層を用いることが好ましい。このようにすることで、素子の小型化、容量素子の省略を図ることができる。また、これらのインダクタにおいては、材料の損失をできるだけ抑える必要がある。このため、誘電正接（ $\tan \delta$ ）を 0. 0 0 2 5 ~ 0. 0 0 7 5 とすることにより、材料損失の極めて少ない、Q の高いインダクタを得ることができる。さらに、ノイズ除去のための用途を考えた場合、除去したいノイズの周波数でインピーダンスをできるだけ大きくする必要がある。このような場合には透磁率を 3 ~ 2 0 とすることが好ましく、上記複合磁性体層を用いることが好ましい。これにより、高周波ノイズの除去効果を飛躍的に向上させることができる。また、各構成層は同一でも異なってもよく、最適な組み合わせを選択すればよい。

【 0 1 0 7 】

なお、その等価回路を図 1 0 ( a ) に示す。図 1 0 ( a ) に示されるように、等価回路ではコイル 3 1 を有する電子部品（インダクタ）となっている。

【 0 1 0 8 】

< 実施例 2 >

図 3、図 4 は、本発明の第 2 の実施態様であるインダクタを示した図であり、図 3 は透視斜視図、図 4 は断面図を表している。

【 0 1 0 9 】

この例では、実施例 1 において上下方向に巻回されていたコイルパターンを、横方向に巻回したヘリカル巻とした構成態様を表している。その他の構成要素は実施例 1 と同様であり、同一構成要素には同一符号を付して説明を省略する。

【 0 1 1 0 】

< 実施例 3 >

図 5、図 6 は、本発明の第 3 の実施態様であるインダクタを示した図であり、図 5 は透視斜視図、図 6 は断面図を表している。

【 0 1 1 1 】

この例では、実施例 1 において上下方向に巻回されていたコイルパターンを、上下面でのスパイラルを連結した構成態様としたものを表している。その他の構成要素は実施例 1 と同様であり、同一構成要素には同一符号を付して説明を省略する。

【 0 1 1 2 】

< 実施例 4 >

図 7、図 8 は、本発明の第 4 の実施態様であるインダクタを示した図であり、図 7 は透視斜視図、図 8 は断面図を表している。

【 0 1 1 3 】

この例では、実施例 1 において上下方向に巻回されていたコイルパターンを、内部に形成されたミアンダー状のパターンとして構成したものを表している。その他の構成要素は実施例 1 と同様であり、同一構成要素には同一符号を付して説明を省略する。



【0114】

<実施例5>

図9は本発明の第5の実施態様であるインダクタを示した透視斜視図である。

【0115】

この例では、実施例1において単独で構成されていたコイルを、4連とした態様を表している。このような構成とすることにより、省スペース化を図ることができる。その他の構成要素は実施例1と同様であり、同一構成要素には同一符号を付して説明を省略する。なお、その等価回路を図10(b)に示す。図10(b)に示されるように、等価回路ではコイル31a～31dが4連装された電子部品（インダクタ）となっている。

【0116】

<実施例6>

図11、図12は、本発明の第6の実施態様であるキャパシタ（コンデンサ）を示した図であり、図11は透視斜視図、図12は断面図を表している。

【0117】

図において、キャパシタ20は本発明の樹脂を有する構成層（プリプレグないし基板）20a～20gと、この構成層20b～20g上に形成されている内部導体（内部電極パターン）23と、この内部導体23とそれぞれ交互に接続されるキャパシタの端面に形成された貫通ビア22とそれから僅かに上下面方向に形成されたランドパターン21ととから構成されている。

【0118】

このキャパシタ20の構成層20a～20gには、得られる容量の多様性や精度の点を考慮すると比誘電率2.6～4.0、誘電正接0.0025～0.0075であることが好ましく、上記の有機誘電体層ないし第1または第2の複合誘電体層のなかから好適なものをを用いることが好ましい。これにより、得られる容量の範囲が広がり、低い容量値でも高精度に形成できる。また、材料の損失をできるだけ抑える必要がある。このため、誘電正接（ $\tan \delta$ ）を0.0075～0.025とすることにより、材料損失の極めて少ないキャパシタとすることができる。また、各構成層は同一でも異なってもよく、最適な組み合わせを選択す



ればよい。

【0 1 1 9】

なお、その等価回路を図 1 4 (a) に示す。図 1 4 (a) に示されるように、等価回路ではキャパシタ 3 2 を有する電子部品（コンデンサ）となっている。

【0 1 2 0】

#### <実施例 7>

図 1 3 は本発明の第 7 の実施態様であるキャパシタを示した透視斜視図である。

【0 1 2 1】

この例では、実施例 6 において単独で構成されていたキャパシタを、複数アレイ状に並べて 4 連とした態様を表している。また、キャパシタをアレイ状に形成する場合、様々な容量を精度よく形成する場合がある。このため、上記誘電率、誘電正接の範囲が好ましいといえる。その他の構成要素は実施例 6 と同様であり、同一構成要素には同一符号を付して説明を省略する。なお、その等価回路を図 1 4 (b) に示す。図 1 4 (b) に示されるように、等価回路ではキャパシタ 3 2 a ~ 3 2 d が 4 連装された電子部品（コンデンサ）となっている。

【0 1 2 2】

#### <実施例 8>

図 1 5 ~ 図 1 8 は、本発明の第 8 の実施態様を示したバルントランスを示している。ここで図 1 5 は透過斜視図、図 1 6 は断面図、図 1 7 は各構成層の分解平面図、図 1 8 は等価回路図である。

【0 1 2 3】

図 1 5 ~ 1 7 において、バルントランス 4 0 は、構成層 4 0 a ~ 4 0 o が積層された積層体の上下および中間に配置された内部 GND 導体 4 5 と、この内部 GND 導体 4 5 間に形成されている内部導体 4 3 を有する。この内部導体 4 3 は、 $\lambda g / 4$  長のスパイラル状導体 4 3 を、図 1 7 の等価回路に示される結合ライン 5 3 a ~ 5 3 d を構成するようにビアホール 4 4 等で連結している。

【0 1 2 4】

このバルントランス 4 0 の構成層 4 0 a ~ 4 0 o は、比誘電率を 2. 6 ~ 4 0

とし、誘電正接 ( $\tan \delta$ ) を 0.0075 ~ 0.025 とすることが好ましく、上記の有機誘電体層、または第 1 または第 2 の複合誘電体層を用いることが好ましい。また、用途によっては透磁率を 3 ~ 20 とすることが好ましく、上記複合磁性体層を用いることが好ましい。なお、各構成層は同一でも異なってもよく、最適な組み合わせを選択すればよい。

## 【0125】

## &lt;実施例 9&gt;

図 19 ~ 図 22 は、本発明の第 9 の実施態様を示した積層フィルターを示している。ここで図 19 は斜視図、図 20 は分解斜視図、図 21 は等価回路図、図 22 は伝達特性図である。なお、この積層フィルターは 2 ポールとして構成されている。

## 【0126】

図 19 ~ 21 において、積層フィルター 60 は、構成層 60a ~ 60e が積層された積層体のほぼ中央に一对のストリップ線路 68 と、一对のコンデンサ導体 67 とを有する。コンデンサ導体 67 は下部構成層群 60d 上に形成され、ストリップ線路 68 はその上の構成層 60c 上に形成されている。構成層 60a ~ 60e の上下端部には GND 導体 65 が形成されていて、前記ストリップ線路 68 とコンデンサ導体 67 とを挟み込むようになっている。ストリップ線路 68 と、コンデンサ導体 67 と、GND 導体 65 とはそれぞれ端面に形成された端部電極（外部端子）12 とそれから僅かに上下面方向に形成されたランドパターン 11 と接続されている。また、その両側面およびそこから僅かに上下面方向に形成された GND パターン 66 は GND 導体 65 と接続されている。

## 【0127】

ストリップ線路 68 は、図 21 の等価回路図に示される  $\lambda_g / 4$  長またはそれ以下の長さを有するストリップ線路 74a、74b であり、コンデンサ導体 67 は入出力結合容量  $C_i$  を構成する。また、それぞれのストリップ線路 74a、74b 間は、結合容量  $C_m$  および結合係数  $M$  により結合されている。このような等価回路により、図 22 に示すような 2 ポール型の伝達特性を有する積層フィルターを得ることができる。

## 【0128】

この積層フィルタ60の構成層60a～60eは、比誘電率を2.6～4.0とすることにより、数100MHzから数GHzの帯域において、所望の伝達特性が得られるようになる。また、ストリップライン共振器の材料損失はできるだけ抑えることが望ましく、誘電正接( $\tan \delta$ )を0.0025～0.0075とすることが好ましい。従って、上記の有機誘電体層、または第1または第2の複合誘電体層を用いることが好ましい。なお、各構成層は同一でも異なってもよく、最適な組み合わせを選択すればよい。

## 【0129】

## &lt;実施例10&gt;

図23～図26は、本発明の第10の実施態様を示した積層フィルタを示している。ここで図23は斜視図、図24は分解斜視図、図25は等価回路図、図26は伝達特性図である。なお、この積層フィルタは4ポールとして構成されている。

## 【0130】

図23～26において、積層フィルタ60は、構成層60a～60eが積層された積層体のほぼ中央に4つのストリップ線路68と、一対のコンデンサ導体67とを有する。その他の構成要素は実施例9と同様であり、同一構成要素には同一符号を付して説明を省略する。

## 【0131】

## &lt;実施例11&gt;

図27～図32は、本発明の第11の実施態様を示したブロックフィルタを示している。ここで図27は透過斜視図、図28は正面図、図29は側面断面図、図30は平面断面図、図31は等価回路図、図32は金型の構造を示した透過側面図である。なお、このブロックフィルタは2ポールとして構成されている。

## 【0132】

図27～図32において、ブロックフィルタ80は、構成ブロック80aに形成された一対の同軸導体81とコンデンサ同軸導体82とを有する。この同軸

導体 8 1 とコンデンサ同軸導体 8 2 とは、構成ブロック 8 0 a をくりぬくように中空状に形成された導電体で構成されている。また、構成ブロック 8 0 a の周囲には、これを覆うように表面 GND 導体 8 7 が形成されている。そしてコンデンサ同軸導体 8 2 に対応する部分にコンデンサ導体 8 3 が形成されている。また、コンデンサ導体 8 3 と表面 GND 導体 8 7 は、入出力端子、および部品固着用端子としても使用される。なお、同軸導体 8 1 とコンデンサ同軸導体 8 2 とは、構成ブロック 8 0 a をくりぬくように形成された中空状の孔の内部に、導電材料を無電解メッキ、蒸着などで付着させ伝送路を形成する。

## 【 0 1 3 3 】

同軸導体 8 1 は、図 3 1 の等価回路図に示される  $\lambda_g / 4$  長またはそれ以下の長さを有する同軸線路 9 4 a、9 4 b であり、それらを囲むように GND 導体 8 7 が形成されている。また、コンデンサ同軸導体 8 2 とコンデンサ導体 8 3 は入出力結合容量  $C_i$  を構成する。また、それぞれの同軸導体 8 1 間は、結合容量  $C_m$  および結合係数  $M$  により結合されている。このような構成により、図 3 1 に示すような等価回路となり、2 ポール型の伝達特性を有するブロックフィルタを得ることができる。

## 【 0 1 3 4 】

図 3 2 はブロックフィルタ 8 0 の構成ブロック 8 0 a を形成するための金型の一例を示した概略断面図である。図において、金型は鉄などの金属ベース 1 0 3 に、樹脂注入口 1 0 4 および注入孔 1 0 6 が形成され、これと連結して部品形成部 1 0 5 a、1 0 5 b が形成されている。構成ブロック 8 0 a を形成するための複合樹脂材料は、液体の状態で樹脂注入口 1 0 4 から注入され、注入孔 1 0 6 を通って部品形成部 1 0 5 a、1 0 5 b に達する。そして、この金型の内部に複合樹脂が満たされた状態で、冷却または加熱処理を行い複合樹脂を固化して金型から取り出し、注入口などで硬化した不要な部分を切断する。こうして、図 2 7 ～図 3 0 に示される構成ブロック 8 0 a が形成される。

## 【 0 1 3 5 】

このようにして形成された構成ブロック 8 0 a に、メッキ、エッチング、印刷、スパッタ、蒸着等の処理を行い、銅、金、パラジウム、白金、アルミニウム等

により形成された表面GND導体87、同軸導体81とコンデンサ同軸導体82等を形成する。

#### 【0136】

このブロックフィルタ80の構成ブロック80aは、比誘電率を2.6～4.0とすることにより、数100MHzから数GHzの帯域において、所望の伝達特性が得られるようになる。また、同軸共振器の材料損失はできるだけ抑えることが望ましく、誘電正接( $\tan \delta$ )を0.0025～0.0075とすることが好ましい。従って、上記の有機誘電体層、または第1または第2の複合誘電体層を用いることが好ましい。

#### 【0137】

#### <実施例12>

図33～図37は、本発明の第12の実施態様を示したカプラを示している。ここで図33は透過斜視図、図34は断面図、図35は各構成層の分解平面図、図36は内部結線図、図37は等価回路図である。

#### 【0138】

図33～37において、カプラ110は、構成層110a～110cが積層された積層体の上下に形成、配置された内部GND導体115と、この内部GND導体115間に形成されている内部導体113を有する。この内部導体113は、2つのコイルによりトランスが構成されるようにスパイラル状にビアホール114等で連結している。また、形成されたコイルの終端と、内部GND導体115とは、図36に示すように、それぞれ端面に形成された貫通ビア112とそれから僅かに上下面方向に形成されたランドパターン111と接続されている。このように構成することにより、図37の等価回路図で示すように、2つのコイル125a, 125bが結合したカプラ110が得られる。

#### 【0139】

このカプラ110の構成層110a～110cは、広帯域化を実現しようとした場合、比誘電率はできるだけ小さい方が好ましい。また、小型化を考えると比誘電率はできるだけ高い方がよい。従って、用途や、要求される性能、仕様等によりそれに適した誘電率の材料を用いればよい。通常、比誘電率を2.6～4.0

とすることにより、数 1 0 0 MHz から数 GHz の帯域において、所望の伝達特性が得られるようになる。また、内部インダクタの Q 値を上げるために、誘電正接 ( $\tan \delta$ ) を 0. 0 0 2 5 ~ 0. 0 0 7 5 とすることが好ましい。これにより、材料損失が極めて少なく、Q 値の高いインダクタを形成でき、高性能のカプラーを得ることができる。従って、上記の有機誘電体層、または第 1 または第 2 の複合誘電体層を用いることが好ましい。なお、各構成層は同一でも異なってもよく、最適な組み合わせを選択すればよい。

【 0 1 4 0 】

### < 実施例 1 3 >

図 3 8 ~ 図 4 0 は、本発明の第 1 3 の実施態様であるアンテナを示した図であり、図 3 8 は透視斜視図、図 3 9 ( a ) は平面図、( b ) は側面断面図、( c ) は正面断面図、図 4 0 は各構成層の分解斜視図を表している。

【 0 1 4 1 】

図において、アンテナ 1 3 0 は本発明の樹脂を有する構成層 ( プリプレグないし基板 ) 1 3 0 a ~ 1 3 0 c と、この構成層 1 3 0 b と 1 3 0 c 上にそれぞれ形成されている内部導体 ( アンテナパターン ) 1 3 3 を有する。また、この内部導体 1 3 3 の終端部は、アンテナの端面に形成された貫通ビア 1 3 2 およびそれから僅かに上下面方向に形成されたランドパターン 1 3 1 と接続されている。この例では内部導体 1 3 3 は、使用周波数に対し、約  $\lambda_g / 4$  長となるようなリアクタンス素子として構成され、ミアンダ状に形成されている。

【 0 1 4 2 】

このアンテナ 1 3 0 の構成層 1 3 0 a ~ 1 3 0 c には、広帯域化を実現しようとした場合、比誘電率はできるだけ小さい方が好ましい。また、小型化を考えると比誘電率はできるだけ高い方がよい。従って、用途や、要求される性能、仕様等によりそれに適した誘電率の材料を用いればよい。通常、比誘電率 2. 6 ~ 4 0、誘電正接 0. 0 0 7 5 ~ 0. 0 2 5 であることが好ましく、上記の有機誘電体層ないし第 1 または第 2 の複合誘電体層のなかから好適なものを用いることが好ましい。これにより、周波数の範囲が広がり、高精度に形成できる。また、材料の損失をできるだけ抑える必要がある。このため、誘電正接 ( $\tan \delta$ ) を 0.



0 0 2 5 ~ 0 . 0 0 7 5 とすることにより、材料損失の極めて少ないアンテナとすることができる。また、用途によっては透磁率を 3 ~ 2 0 とすることが好ましく、上記複合磁性体層を用いることが好ましい。また、各構成層は同一でも異なっているとしてもよく、最適な組み合わせを選択すればよい。

#### 【 0 1 4 3 】

#### < 実施例 1 4 >

図 4 1、図 4 2 は、本発明の第 1 4 の実施態様を示したアンテナを示している。ここで図 4 1 は透過斜視図、図 4 2 は分解斜視図である。なお、この例のアンテナはヘリカル状の内部電極を有するアンテナとして構成されている。

#### 【 0 1 4 4 】

図 4 1、4 2 において、アンテナ 1 4 0 は、本発明の樹脂を有する構成層（プリプレグないし基板）1 4 0 a ~ 1 4 0 c と、この構成層 1 4 0 b と 1 4 0 c 上にそれぞれ形成されている内部導体（アンテナパターン）1 4 3 a を有する。そして、上下の内部導体 1 4 3 a はビアホール 1 4 4 にて接続され、ヘリカル状のインダクタンス素子を形成するようになっている。その他の構成要素は実施例 1 3 と同様であり、同一構成要素には同一符号を付して説明を省略する。

#### 【 0 1 4 5 】

#### < 実施例 1 5 >

図 4 3、図 4 4 は、本発明の第 1 5 の実施態様であるパッチアンテナを示した図であり、図 4 3 は透視斜視図、図 4 4 は断面図を表している。

#### 【 0 1 4 6 】

図において、パッチアンテナ 1 5 0 は本発明の複合樹脂を有する構成層（プリプレグないし基板）1 5 0 a と、この構成層 1 5 0 a 上に形成されているパッチ導体 1 5 9（アンテナパターン）と、このパッチ導体 1 5 9 に対向するように構成層 1 5 0 a の底面に形成された GND 導体 1 5 5 とを有する。また、パッチ導体 1 5 9 には給電用のスルー導体 1 5 4 が給電部 1 5 3 で接続され、このスルー導体 1 5 4 は GND 導体 1 5 5 とは接続されないように GND 導体 1 5 5 との間にギャップ 1 5 6 が設けられている。このため、GND 導体 1 5 5 の下部からスルー導体 1 5 4 を通って給電が行われるようになっている。

## 【 0 1 4 7 】

このパッチアンテナ 1 5 0 の構成層 1 5 0 a には、広帯域化を実現しようとした場合、比誘電率はできるだけ小さい方が好ましい。また、小型化を考えると比誘電率はできるだけ高い方がよい。従って、用途や、要求される性能、仕様等によりそれに適した誘電率の材料を用いればよい。通常、比誘電率 2. 6 ~ 4 0、誘電正接 0. 0 0 7 5 ~ 0. 0 2 5 であることが好ましく、上記の有機誘電体層ないし第 1 または第 2 の複合誘電体層のなかから好適なものを用いることが好ましい。これにより、周波数の範囲が広がり、高精度に形成できる。また、材料の損失をできるだけ抑える必要がある。このため、誘電正接 ( $\tan \delta$ ) を 0. 0 0 2 5 ~ 0. 0 0 7 5 とすることにより、材料損失の極めて少ない放射効率の高いアンテナとすることができる。

## 【 0 1 4 8 】

また、数 1 0 0 MHz 以下の周波数帯域においては、磁性体も誘電体と同様の波長短縮効果が得られ、さらに、放射素子のインダクタンス値を上げることができる。また、Q の周波数ピークを合わせることで、比較的低い周波数においても高い Q が得られる。このため、用途によっては透磁率を 3 ~ 2 0 とすることが好ましく、上記複合磁性体層を用いることが好ましい。これにより、数 1 0 0 MHz 以下の周波数帯域において高特性化、小型化を実現できる。また、各構成層は同一でも異なってもよく、最適な組み合わせを選択すればよい。

## 【 0 1 4 9 】

## &lt; 実施例 1 6 &gt;

図 4 5、図 4 6 は、本発明の第 1 6 の実施態様であるパッチアンテナを示した図であり、図 4 5 は透視斜視図、図 4 6 は断面図を表している。

## 【 0 1 5 0 】

図において、パッチアンテナ 1 6 0 は本発明の複合樹脂を有する構成層（プリプレグないし基板）1 6 0 a と、この構成層 1 6 0 a 上に形成されているパッチ導体 1 6 9（アンテナパターン）と、このパッチ導体 1 6 9 に対向するように構成層 1 6 0 a の底面に形成された GND 導体 1 6 5 とを有する。また、パッチ導体 1 6 9 の近傍にこれと接触しないように給電用の給電導体 1 6 1 が配置され、



給電端子 162 を介してこれから給電が行われるようになっている。給電端子 162 は、メッキ、ターミネート、印刷、スパッタ、蒸着等の処理を行い、銅、金、パラジウム、白金、アルミニウム等により形成することができる。その他の構成要素は実施例 15 と同様であり、同一構成要素には同一符号を付して説明を省略する。

## 【0151】

## &lt;実施例 17&gt;

図 47、図 48 は、本発明の第 17 の実施態様である多層型のパッチアンテナを示した図であり、図 47 は透視斜視図、図 48 は断面図を表している。

## 【0152】

図において、パッチアンテナ 170 は本発明の複合樹脂を有する構成層（プリプレグないし基板）150a、150b と、この構成層 150a、150b 上に形成されているパッチ導体 159a、159e と、このパッチ導体 159a、159e に対向するように構成層 150b の底面に形成された GND 導体 155 とを有する。また、パッチ導体 159a には給電用のスルー導体 154 が給電部 153a で接続され、このスルー導体 154 は GND 導体 155 およびパッチ導体 159e とは接続されないように GND 導体 155 およびパッチ導体 159e との間にギャップ 156 が設けられている。このため、GND 導体 155 の下部からスルー導体 154 を通ってパッチ導体 159a に給電が行われるようになっている。このときパッチ導体 159e にはパッチ導体 159a との容量結合およびスルー導体 154 とのギャップによって形成される容量により給電される。その他の構成要素は実施例 15 と同様であり、同一構成要素には同一符号を付して説明を省略する。

## 【0153】

## &lt;実施例 18&gt;

図 49、図 50 は本発明の第 18 の実施態様である多連型のパッチアンテナを示した図であり、図 49 は透視斜視図、図 50 は断面図を表している。

## 【0154】

この例では、実施例 17 において単独で構成されていたパッチアンテナを、複

数アレイ状に並べて4連とした態様を表している。図において、本発明の複合樹脂を有する構成層150a、150bと、この構成層150a上に形成されているパッチ導体159a、159b、159c、159dと、構成層150b上に形成されているパッチ導体159e、159f、159g、159hと、このパッチ導体159a、159eに対向するように構成層150bの底面に形成されたGND導体155とを有する。その他の構成要素は実施例18と同様であり、同一構成要素には同一符号を付して説明を省略する。

## 【0155】

このようにアレイ状に形成することにより、セットの小型化と部品点数の削減が可能となる。

## 【0156】

## &lt;実施例19&gt;

図51～図53は、本発明の第19の実施態様を示したVCO（電圧制御発振器）を示している。ここで図51は透過斜視図、図52は断面図、図53は等価回路図である。

## 【0157】

図51～53において、VCOは、構成層210a～210gが積層された積層体の上に形成、配置されたコンデンサ、インダクタ、半導体、レジスタ等の電子部品261と、この構成層210a～210g中およびその上下面に形成されている導体パターン262、263、264を有する。このVCOは図53に示すような等価回路により構成されているため、ストリップライン263、コンデンサ、信号線、半導体、電源ラインなどを有する。このため、それぞれの機能に適した材料で構成層を形成するのが効果的である。

## 【0158】

この例では、共振器を構成する構成層210f、210gには誘電正接が0.0025～0.0075の有機誘電体層、または第1または第2の複合誘電体層を用いることが好ましい。コンデンサ構成層210c～210eには、誘電正接が0.0075～0.025、比誘電率が5～40となるような第1または第2の複合誘電体層を用いることが好ましい。配線、およびインダクタ構成層210

a, 210bには、誘電正接が0.0025~0.0075、比誘電率が2.6~3.5の有機誘電体層を用いることが好ましい。

【0159】

そして、上記構成層210a~210gの表面には、内部導体であるストリップライン263、GND導体262、コンデンサ導体264、配線インダクタ導体265、および端子導体266を構成する。また、それぞれの内部導体はビアホール214により上下に接続され、表面にはマウントされた電子部品261が搭載されて図53の等価回路に示すようなVCOが形成される。

【0160】

このように構成することにより、それぞれの機能に適した誘電率、Q、誘電正接とすることができ、高性能化、小型、薄型化が可能となる。

【0161】

<実施例20>

図54~図56は、本発明の第20の実施態様を示したパワーアンプ（電力増幅部）を示している。ここで図54は各構成層の分解平面図、図55は断面図、図56は等価回路図である。

【0162】

図54~56において、パワーアンプは、構成層300a~300eが積層された積層体の上に形成、配置されたコンデンサ、インダクタ、半導体、レジスタ等の電子部品361と、この構成層300a~300e中およびその上下面に形成されている導体パターン313, 315を有する。このパワーアンプは図56に示すような等価回路により構成されているため、ストリップラインL11~L17、コンデンサC11~C20、信号線、半導体への電源ラインなどを有する。このため、それぞれの機能に適した材料で構成層を形成するのが効果的である。

【0163】

この例では、ストリップラインを構成する構成層300d, 300eには誘電正接が0.0075~0.025、比誘電率が2.6~4.0の有機誘電体層、または第1または第2の複合誘電体層を用いることが好ましい。コンデンサ構成層

3 0 0 a ~ 3 0 0 c には、誘電正接が 0. 0 0 7 5 ~ 0. 0 2 5、比誘電率が 5 ~ 4 0 となるような第 1 または第 2 の複合誘電体層を用いることが好ましい。

## 【 0 1 6 4 】

そして、これらの構成層 3 0 0 a ~ 3 0 0 e の表面には、内部導体 3 1 3、GND 導体 3 1 5 等が形成されている。また、それぞれの内部導体はビアホール 3 1 4 により上下に接続され、表面にはマウントされた電子部品 3 6 1 が搭載されて図 5 6 の等価回路に示すようなパワーアンプが形成される。

## 【 0 1 6 5 】

このように構成することにより、それぞれの機能に適した誘電率、 $Q$ 、誘電正接とすることができ、高性能化、小型、薄型化が可能となる。

## 【 0 1 6 6 】

## &lt; 実施例 2 1 &gt;

図 5 7 ~ 図 5 9 は、本発明の第 2 1 の実施態様を示した光ピックアップなどに使用される重畳モジュールを示している。ここで図 5 7 は各構成層の分解平面図、図 5 8 は断面図、図 5 9 は等価回路図である。

## 【 0 1 6 7 】

図 5 7 ~ 5 9 において、重畳モジュールは、構成層 4 0 0 a ~ 4 0 0 k が積層された積層体の上に形成、配置されたコンデンサ、インダクタ、半導体、レジスタ等の電子部品 4 6 1 と、この構成層 4 0 0 a ~ 4 0 0 k 中およびその上下面に形成されている導体パターン 4 1 3、4 1 5 を有する。この重畳モジュールは図 5 9 に示すような等価回路により構成されているため、インダクタ  $L_{211}$ 、 $L_{23}$ 、コンデンサ  $C_{21} \sim C_{27}$ 、信号線、半導体への電源ラインなどを有する。このため、それぞれの機能に適した材料で構成層を形成するのが効果的である。

## 【 0 1 6 8 】

この例では、コンデンサ構成層 4 0 0 d ~ 4 0 0 h には、誘電正接が 0. 0 0 7 5 ~ 0. 0 2 5、比誘電率が 1 0 ~ 4 0 となるような第 2 の複合誘電体層を用いることが好ましい。インダクタを構成する構成層 4 0 0 a ~ 4 0 0 c、4 0 0 j ~ 4 0 0 k には誘電正接が 0. 0 0 2 5 ~ 0. 0 0 7 5、比誘電率が 2. 6 ~

3. 5の有機誘電体層を用いることが好ましい。

【0169】

そして、これらの構成層400a～400kの表面には、内部導体413、GND導体415等が形成されている。また、それぞれの内部導体はビアホール414により上下に接続され、表面にはマウントされた電子部品461が搭載されて図59の等価回路に示すような重畳モジュールが形成される。

【0170】

このように構成することにより、それぞれの機能に適した誘電率、Q、誘電正接とすることができ、高性能化、小型、薄型化が可能となる。

【0171】

<実施例22>

図60～図63は、本発明の第22の実施態様を示したRFモジュールを示している。ここで図60は斜視図、図61は外装部材を外した状態での斜視図、図62は各構成層の分解斜視図、図63は断面図である。

【0172】

図60～63において、RFモジュールは、構成層500a～500iが積層された積層体の上に形成、配置されたコンデンサ、インダクタ、半導体、レジスタ等の電子部品561と、この構成層500a～500i中およびその上下面に形成されている導体パターン513、515、572と、アンテナパターン573を有する。このRFモジュールは、上記のようにインダクタ、コンデンサ、信号線、半導体への電源ラインなどを有する。このため、それぞれの機能に適した材料で構成層を形成するのが効果的である。

【0173】

この例では、アンテナ構成、ストリップライン構成および配線層500a～500d、500gには、0.0025～0.0075、比誘電率が2.6～3.5の有機誘電体層を用いることが好ましい。コンデンサ構成層500e～500fには、誘電正接が0.0075～0.025、比誘電率が10～40となるような第2の複合誘電体層を用いることが好ましい。電源ライン層500h～500iには、透磁率が3～20の上記複合磁性体層を用いることが好ましい。

【0174】

そして、これらの構成層500a～500iの表面には、内部導体513、GND導体515、アンテナ導体573等が形成されている。また、それぞれの内部導体はビアホール514により上下に接続され、表面にはマウントされた電子部品561が搭載されてRFモジュールが形成される。

【0175】

このように構成することにより、それぞれの機能に適した誘電率、Q、誘電正接とすることができ、高性能化、小型、薄型化が可能となる。

【0176】

<実施例23>

図64、図65は、本発明の第23の実施態様を示した共振器を示している。ここで図64は透過斜視図、図65は断面図である。

【0177】

図64、65において、共振器は、ベース材610に貫通孔状の同軸型導電体641が形成されている。その形成方法は、実施例11のブロックフィルタと同様である。すなわち、金型成形されたベース材610に、メッキ、エッチング、印刷、スパッタ、蒸着等の処理を行い、銅、金、パラジウム、白金、アルミニウム等により形成された表面GND導体647、およびこの表面GND導体647と端部電極682で接続された同軸導体641と、同軸導体641と接続されている共振器用HOT端子681等を形成する。そして、同軸導体641は、ある特性インピーダンスを有する同軸型線路であり、これらを囲むように表面GND導体647が形成されている。

【0178】

この共振器のベース材610は、比誘電率を2.6～4.0とすることにより、数100MHzから数GHzの帯域において、所望の共振特性が得られるようになる。また、共振器の材料損失はできるだけ抑えることが望ましく、誘電正接（ $\tan \delta$ ）を0.0025～0.0075とすることが好ましい。従って、上記の有機誘電体層、または第1または第2の複合誘電体層を用いることが好ましい。

【0179】

# <実施例 2 4>

図 6 6、図 6 7 は、本発明の第 2 4 の実施態様を示したストリップ共振器を示している。ここで図 6 6 は透過斜視図、図 6 7 は断面図である。

## 【0 1 8 0】

図 6 6、6 7 において、ストリップ共振器は、長方形のストリップ導体 7 8 4 と、これを構成層 7 1 0 を介して上下面より挟み込むようにして配置された矩形状の GND 導体 7 8 3 とを有する。また、ストリップ導体 7 8 4 両端には共振器用共振器用 HOT 端子 7 8 1、および GND 端子 7 8 2 が形成され接続されている。その他の形成方法は、実施例 1 のインダクタと同様である。

## 【0 1 8 1】

この共振器の構成層 7 1 0 の材料は、比誘電率を 2. 6 ~ 4. 0 とすることにより、数 1 0 0 MHz から数 GHz の帯域において、所望の共振特性が得られるようになる。また、共振器の材料損失はできるだけ抑えることが望ましく、誘電正接 ( $\tan \delta$ ) を 0. 0 0 2 5 ~ 0. 0 0 7 5 とすることが好ましい。従って、上記の有機誘電体層、または第 1 または第 2 の複合誘電体層を用いることが好ましい。

## 【0 1 8 2】

# <実施例 2 5>

図 6 8 は、本発明の第 2 5 の実施態様を示した共振器を示す透過斜視図である。

## 【0 1 8 3】

図 6 8 において、共振器は実施例 2 3 同様に、ベース材 8 1 0 に 2 つの貫通孔状の同軸型導電体 8 4 1、8 4 2 が形成されている。そして、表面 GND 導体 8 4 7、およびこの表面 GND 導体 8 4 7 と端部電極 8 8 2 で接続された同軸導体 8 4 2 と、同軸導体 8 4 2 と接続用電極 8 8 5 を介して接続されている同軸導体 8 4 1 と、この同軸導体 8 4 1 と接続されている共振器用 HOT 端子 8 8 1 等を形成する。そして、同軸導体 8 4 1、8 4 2 は、ある特性インピーダンスを有する同軸型線路であり、これらを囲むように表面 GND 導体 8 4 7 が形成されている。

## 【0 1 8 4】



この共振器のベース材 8 1 0 は、比誘電率を 2. 6 ~ 4 0 とすることにより、数 1 0 0 MHz から数 GHz の帯域において、所望の共振特性が得られるようになる。また、共振器の材料損失はできるだけ抑えることが望ましく、誘電正接 ( $\tan \delta$ ) を 0. 0 0 2 5 ~ 0. 0 0 7 5 とすることが好ましい。従って、上記の有機誘電体層、または第 1 または第 2 の複合誘電体層を用いることが好ましい。

## 【 0 1 8 5 】

## &lt; 実施例 2 6 &gt;

図 6 9 は、本発明の第 2 6 の実施態様を示したストリップ共振器を示す透過斜視図である。

## 【 0 1 8 6 】

図 6 9 において、ストリップ共振器は実施例 2 4 と同様に、コ字状のストリップ導体 8 8 4 と、これを構成層 8 1 0 を介して上下面より挟み込むようにして配置された矩形状の GND 導体 8 8 3 とを有する。また、ストリップ導体 8 8 4 の両端には共振器用共振器用 HOT 端子 8 8 1、および GND 端子 8 8 2 が形成され接続されている。その他の形成方法は、実施例 1 のインダクタと同様である。

## 【 0 1 8 7 】

この共振器の構成層 8 1 0 の材料は、比誘電率を 2. 6 ~ 4 0 とすることにより、数 1 0 0 MHz から数 GHz の帯域において、所望の共振特性が得られるようになる。また、共振器の材料損失はできるだけ抑えることが望ましく、誘電正接 ( $\tan \delta$ ) を 0. 0 0 2 5 ~ 0. 0 0 7 5 とすることが好ましい。従って、上記の有機誘電体層、または第 1 または第 2 の複合誘電体層を用いることが好ましい。

## 【 0 1 8 8 】

図 7 0 は、上記実施例 2 3 ~ 2 6 の共振器の等価回路図を示している。図において、共振器用 HOT 端子 9 8 1 は同軸路、またはストリップラインから構成される共振器 9 8 4、9 4 1 の一端に接続され、その他端には GND 端子 9 8 2 が接続されている。

## 【 0 1 8 9 】

## &lt; 実施例 2 7 &gt;

図 7 1 は、本発明の第 2 7 の実施態様である携帯端末機器の高周波部を示した



ブロック構成図である。

【0190】

図において、ベースバンドユニット1010から送出された送信信号は、ミキサー1001により混成回路1021からのRF信号と混合される。この混成回路1021には電圧制御発信回路（VCO）1020が接続されていて、フェーズロックループ回路1019と共にシンセサイザー回路を構成し、所定の周波数のRF信号が供給されるようになっている。

【0191】

ミキサー1001によりRF変調が行われた送信信号は、バンドパスフィルタ（BPF）1002を経て、パワーアンプ1003により増幅される。このパワーアンプ1003の出力の一部は、カップラー1004から取り出され、減衰器1005で所定のレベルに調整された後、再びパワーアンプ1003に入力され、パワーアンプの利得が一定になるように調整される。カップラー1004から送出された送信信号は、逆流防止用のアイソレータ1006、ローパスフィルタ1007を経てデュプレクサ1008に入力され、これと接続されているアンテナ1009から送信される。

【0192】

アンテナ1009に入力された受信信号は、デュプレクサ1008からアンプ1011に入力され、所定のレベルに増幅される。アンプ1011から出力された受信信号は、バンドパスフィルタ1012を経てミキサー1013に入力される。このミキサー1013には、前記混成回路1021からのRF信号が入力される。このミキサー1013には、RF信号成分が除去され、復調される。ミキサー1013から出力された受信信号は、SAWフィルタ1014を経てアンプ1015で増幅された後、ミキサー1016に入力される。ミキサー1016には局部発信回路1018から所定の周波数の局部発信信号が入力され、前記受信信号は所望の周波数に変換され、アンプ1017で所定のレベルに増幅された後、ベースバンドユニットへ送出される。

【0193】

本発明では、上記アンテナ1009、デュプレクサ1008、ローパスフィル

タ 1007 を含むアンテナフロントエンドモジュール 1200 や、アイソレータ 1006、カップラー 1004、減衰器 1005、パワーアンプ 1003 を含むアイソレータパワーアンプモジュール 1100 等を上記と同様の手法によりハイブリッドモジュールとして構成することができる。また、これら以外の構成要素を含むものを RF ユニットとして構成できることは既に実施例 22 で示した通りであり、BPF、VCO 等も実施例 9～12 および 19 に示した手法に倣って構成することができる。

【0194】

本発明は、上記に例示した電子部品以外に、上記同様の手法で、コイルコア、トロイダルコア、円盤コンデンサ、貫通コンデンサ、クランプフィルタ、コモンモードフィルタ、EMC フィルタ、電源用フィルタ、パルストランス、偏向コイル、チョークコイル、DC-DC コンバータ、ディレイライン、電波吸収シート、薄型電波吸収体、電磁シールド、ダイプレクサ、デュプレクサ、アンテナスイッチモジュール、アンテナフロントエンドモジュール、アイソレータ・パワーアンプモジュール、PLL モジュール、フロントエンドモジュール、チューナーユニット、方向性結合器、ダブルバランسدミキサー (DBM)、電力合成器、電力分配器、トナーセンサ、電流センサ、アクチュエータ、サウンダ (圧電型音声発生器)、マイク、レシーバ、ブザー、PTC サーミスタ、温度ヒューズ、フェライト磁石等に応用することができる。

【0195】

以上の各実施例において、必要によりハロゲン化リン酸エステル、ブロム化エポキシ樹脂等のハロゲン化物、また、リン酸エステルアミド系等の有機化合物や、三酸化アンチモン、水素化アルミニウム等の無機材料等の難燃剤を各構成層中に添加してもよい。

【0196】

【発明の効果】

以上のように本発明によれば、少なくとも高周波特性に優れた樹脂基板と、高周波特性に優れた磁性基板と、高周波特性に優れた誘電体基板とのいずれかを用いることで、高周波特性に優れ、ひいては総合的な電気特性に優れた高周波用電

子部品を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の電子部品の構成例であるインダクタを示す図である。

【図 2】

本発明の電子部品の構成例であるインダクタを示す図である。

【図 3】

本発明の電子部品の構成例であるインダクタを示す図である。

【図 4】

本発明の電子部品の構成例であるインダクタを示す図である。

【図 5】

本発明の電子部品の構成例であるインダクタを示す図である。

【図 6】

本発明の電子部品の構成例であるインダクタを示す図である。

【図 7】

本発明の電子部品の構成例であるインダクタを示す図である。

【図 8】

本発明の電子部品の構成例であるインダクタを示す図である。

【図 9】

本発明の電子部品の構成例であるインダクタを示す図である。

【図 1 0】

本発明の電子部品の構成例であるインダクタを示す等価回路図である。

【図 1 1】

本発明の電子部品の構成例であるキャパシタを示す図である。

【図 1 2】

本発明の電子部品の構成例であるキャパシタを示す図である。

【図 1 3】

本発明の電子部品の構成例であるキャパシタを示す図である。

【図 1 4】

本発明の電子部品の構成例であるキャパシタを示す等価回路図である。

【図 1 5】

本発明の電子部品の構成例であるバルントランスを示す図である。

【図 1 6】

本発明の電子部品の構成例であるバルントランスを示す図である。

【図 1 7】

本発明の電子部品の構成例であるバルントランスを示す図である。

【図 1 8】

本発明の電子部品の構成例であるバルントランスを示す等価回路図である。

【図 1 9】

本発明の電子部品の構成例である積層フィルタを示す図である。

【図 2 0】

本発明の電子部品の構成例である積層フィルタを示す図である。

【図 2 1】

本発明の電子部品の構成例である積層フィルタを示す等価回路図である。

【図 2 2】

本発明の電子部品の構成例である積層フィルタの伝達特性を示す図である。

【図 2 3】

本発明の電子部品の構成例である積層フィルタを示す図である。

【図 2 4】

本発明の電子部品の構成例である積層フィルタを示す図である。

【図 2 5】

本発明の電子部品の構成例である積層フィルタを示す等価回路図である。

【図 2 6】

本発明の電子部品の構成例である積層フィルタの伝達特性を示す図である。

【図 2 7】

本発明の電子部品の構成例であるブロックフィルタを示す図である。

【図 2 8】

本発明の電子部品の構成例であるブロックフィルタを示す図である。

【図 2 9】

本発明の電子部品の構成例であるブロックフィルタを示す図である。

【図 3 0】

本発明の電子部品の構成例であるブロックフィルタを示す図である。

【図 3 1】

本発明の電子部品の構成例であるブロックフィルタの等価回路を示す図である。

【図 3 2】

本発明の電子部品の構成例であるブロックフィルタの金型を示す図である。

【図 3 3】

本発明の電子部品の構成例であるカプラを示す図である。

【図 3 4】

本発明の電子部品の構成例であるカプラを示す図である。

【図 3 5】

本発明の電子部品の構成例であるカプラを示す図である。

【図 3 6】

本発明の電子部品の構成例であるカプラの内部結線を示す図である。

【図 3 7】

本発明の電子部品の構成例であるカプラの等価回路を示す図である。

【図 3 8】

本発明の電子部品の構成例であるアンテナを示す図である。

【図 3 9】

本発明の電子部品の構成例であるアンテナを示す図である。

【図 4 0】

本発明の電子部品の構成例であるアンテナを示す図である。

【図 4 1】

本発明の電子部品の構成例であるアンテナを示す図である。

【図 4 2】

本発明の電子部品の構成例であるアンテナを示す図である。

【図 4 3】

本発明の電子部品の構成例であるパッチアンテナを示す図である。

【図 4 4】

本発明の電子部品の構成例であるパッチアンテナを示す図である。

【図 4 5】

本発明の電子部品の構成例であるパッチアンテナを示す図である。

【図 4 6】

本発明の電子部品の構成例であるパッチアンテナを示す図である。

【図 4 7】

本発明の電子部品の構成例であるパッチアンテナを示す図である。

【図 4 8】

本発明の電子部品の構成例であるパッチアンテナを示す図である。

【図 4 9】

本発明の電子部品の構成例であるパッチアンテナを示す図である。

【図 5 0】

本発明の電子部品の構成例であるパッチアンテナを示す図である。

【図 5 1】

本発明の電子部品の構成例である V C O を示す図である。

【図 5 2】

本発明の電子部品の構成例である V C O を示す図である。

【図 5 3】

本発明の電子部品の構成例である V C O を示す等価回路図である。

【図 5 4】

本発明の電子部品の構成例であるパワーアンプを示す図である。

【図 5 5】

本発明の電子部品の構成例であるパワーアンプを示す図である。

【図 5 6】

本発明の電子部品の構成例であるパワーアンプを示す等価回路図である。

【図 5 7】

本発明の電子部品の構成例である重畳モジュールを示す図である。

【図 5 8】

本発明の電子部品の構成例である重畳モジュールを示す図である。

【図 5 9】

本発明の電子部品の構成例である重畳モジュールを示す等価回路図である。

【図 6 0】

本発明の電子部品の構成例である R F モジュールを示す図である。

【図 6 1】

本発明の電子部品の構成例である R F モジュールを示す図である。

【図 6 2】

本発明の電子部品の構成例である R F モジュールを示す図である。

【図 6 3】

本発明の電子部品の構成例である R F モジュールを示す図である。

【図 6 4】

本発明の電子部品の構成例である共振器を示す図である。

【図 6 5】

本発明の電子部品の構成例である共振器を示す図である。

【図 6 6】

本発明の電子部品の構成例である共振器を示す図である。

【図 6 7】

本発明の電子部品の構成例である共振器を示す図である。

【図 6 8】

本発明の電子部品の構成例である共振器を示す図である。

【図 6 9】

本発明の電子部品の構成例である共振器を示す図である。

【図 7 0】

本発明の電子部品の構成例である共振器の等価回路を示す図である。

【図 7 1】

本発明の電子部品の構成例である携帯機器の高周波部を示すブロック図である

【図 7 2】

本発明に用いる銅箔付基板の形成例を示す工程図である。

【図 7 3】

本発明に用いる銅箔付基板の形成例を示す他の工程図である。

【図 7 4】

銅箔付基板の形成例を示す工程図である。

【図 7 5】

銅箔付基板の形成例を示す他の工程図である。

【図 7 6】

多層基板の形成例を示す工程図である。

【図 7 7】

多層基板の形成例を示す工程図である。

【符号の説明】

1 0     インダクタ

1 0 a ~ 1 0 e     構成層

1 1     ランドパターン

1 2     貫通ビア

1 3     内部導体（コイルパターン）

1 4     ビアホール

2 0     キャパシタ

2 0 a ~ 2 0 g     構成層

2 1     ランドパターン

2 2     貫通ビア

2 3     内部導体（内部電極パターン）

4 0     バルトランス 4 0

4 0 a ~ 4 0 o 構成層

4 5     GND 導体

4 3     内部導体 4 3



6 0 積層フィルター

8 0 ブロックフィルター

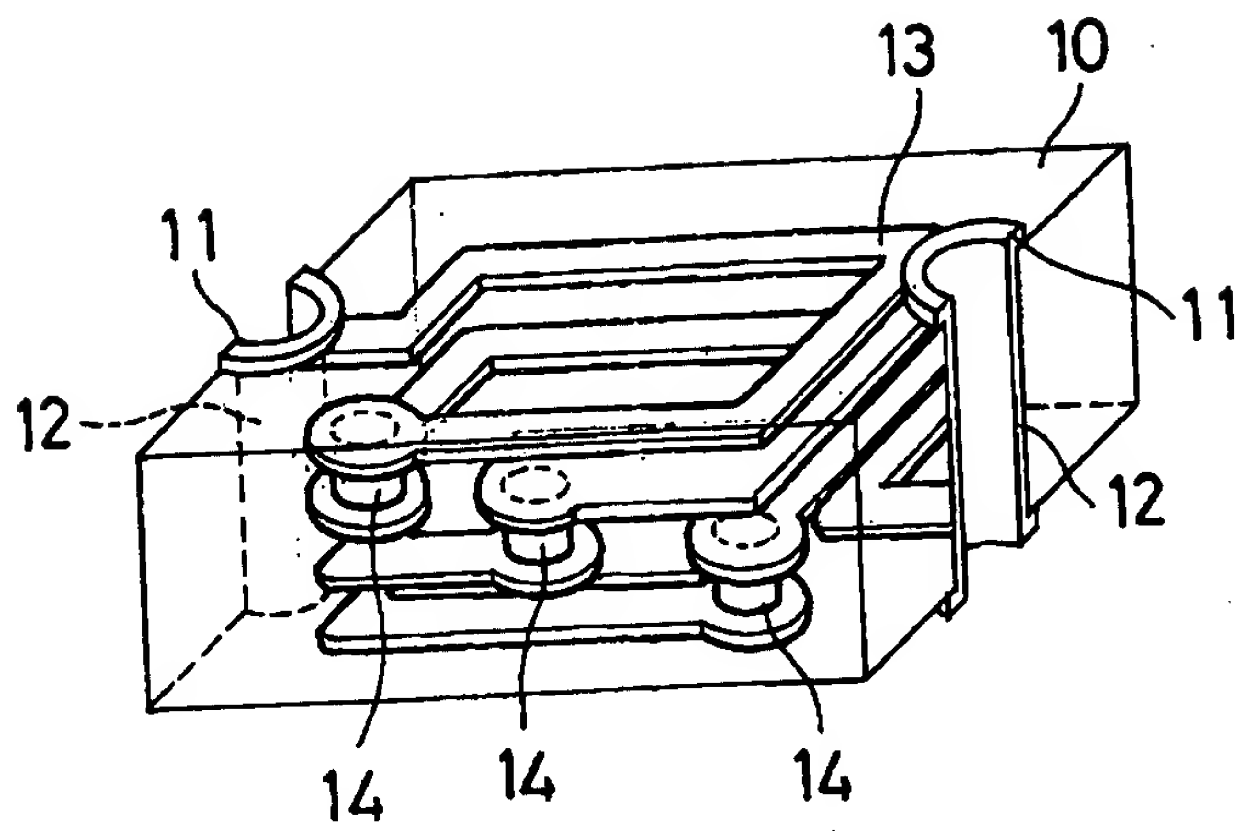
1 1 0 カプラ

1 3 0、1 4 0 アンテナ

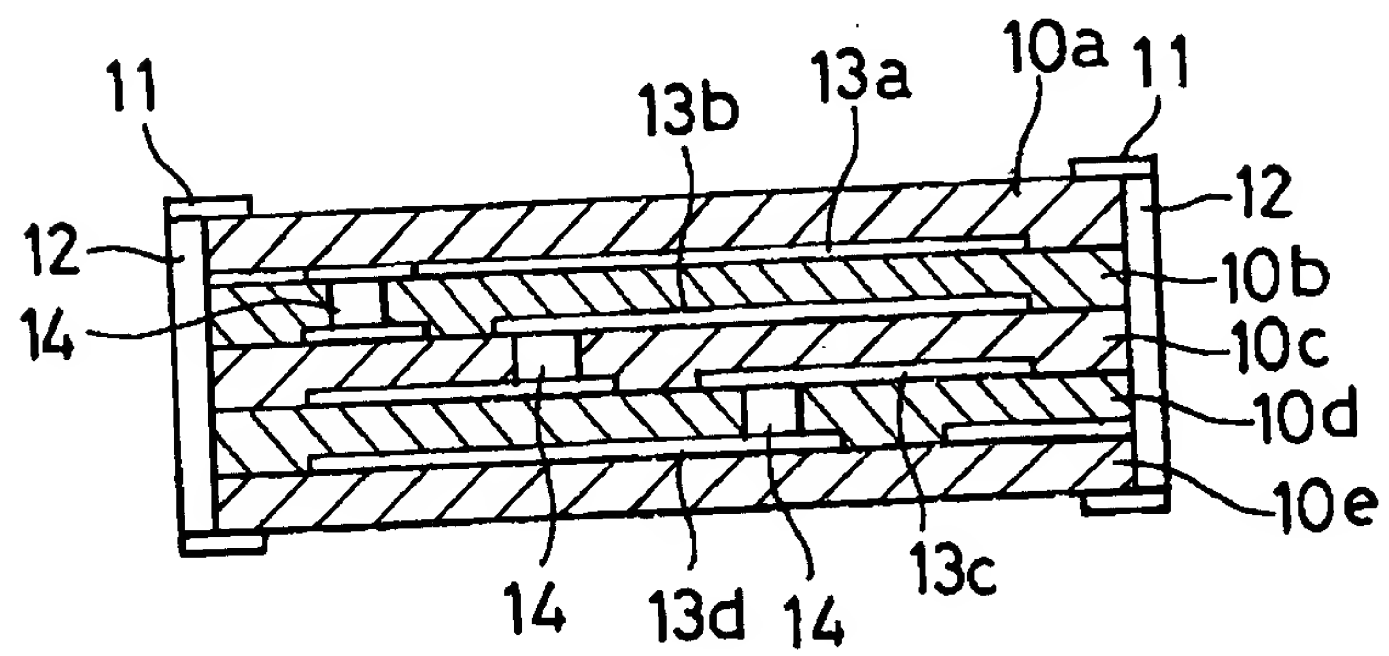
1 5 0、1 6 0、1 7 0 パッチアンテナ

【書類名】 図面

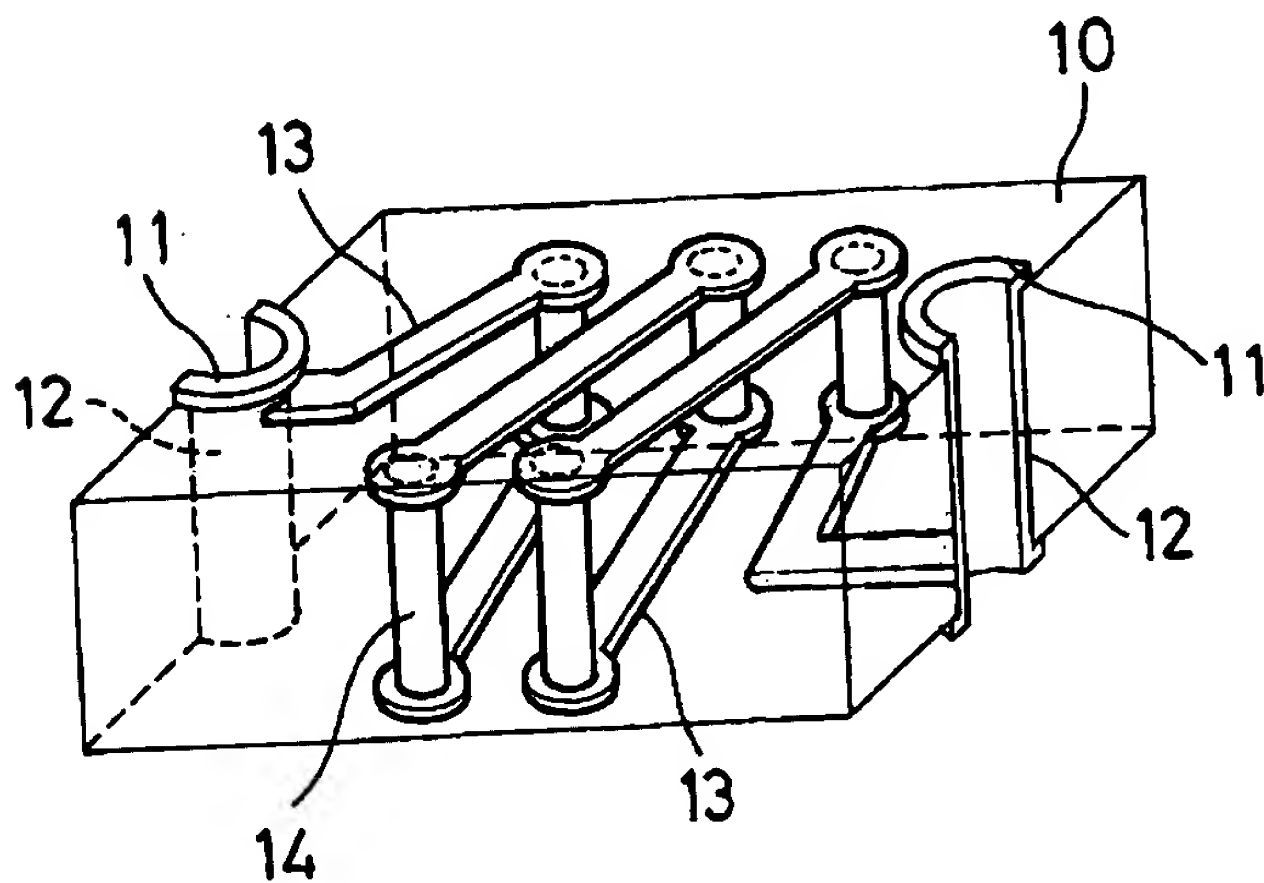
【図 1】



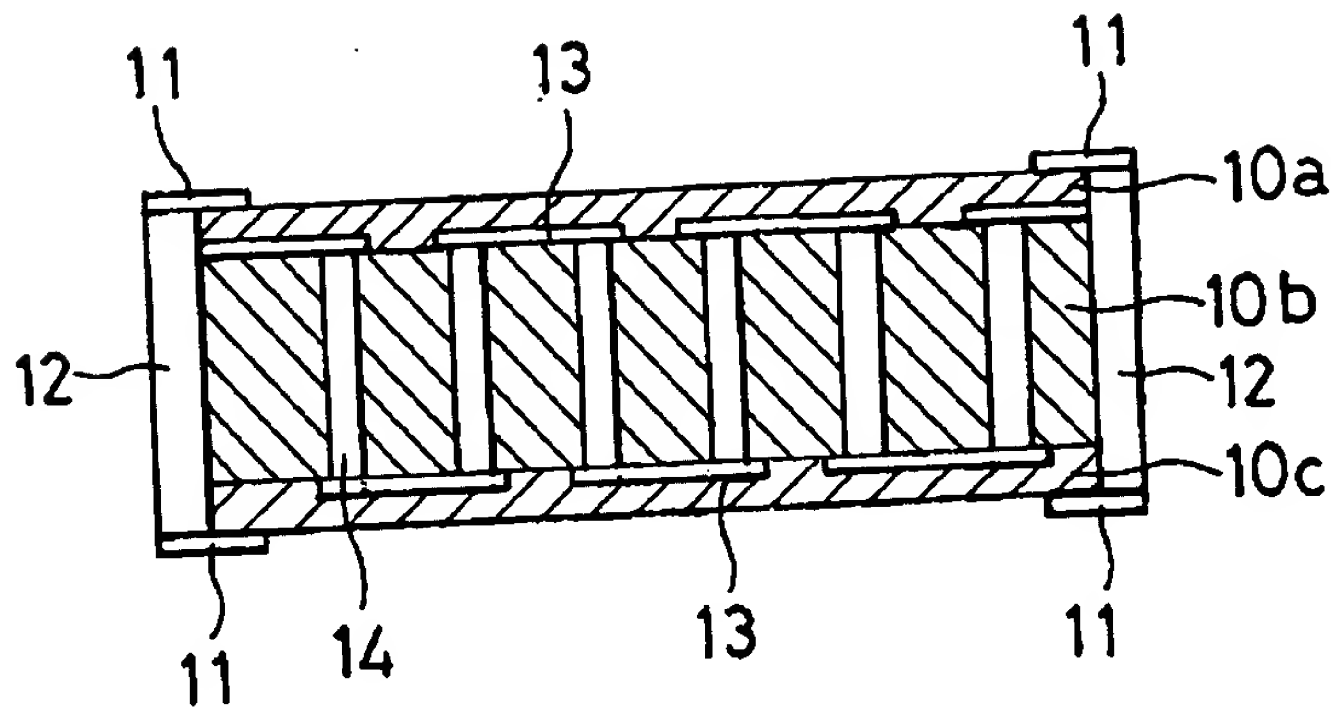
【図 2】



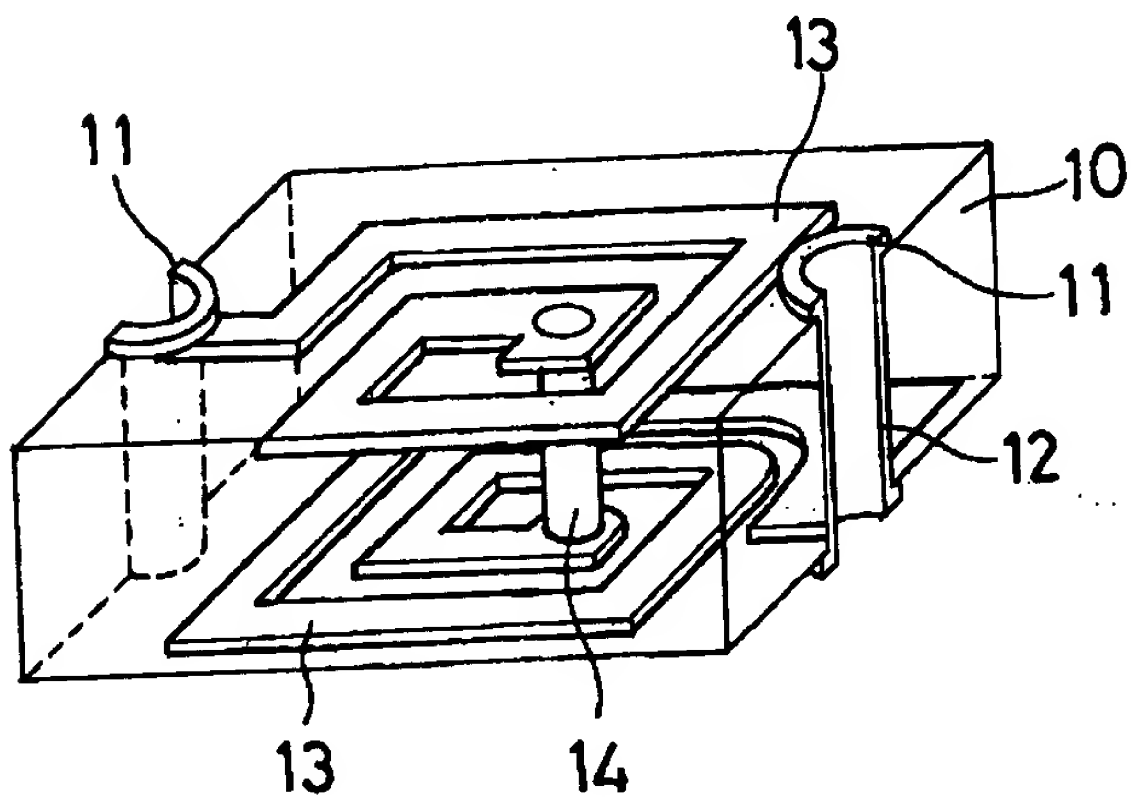
【図 3】



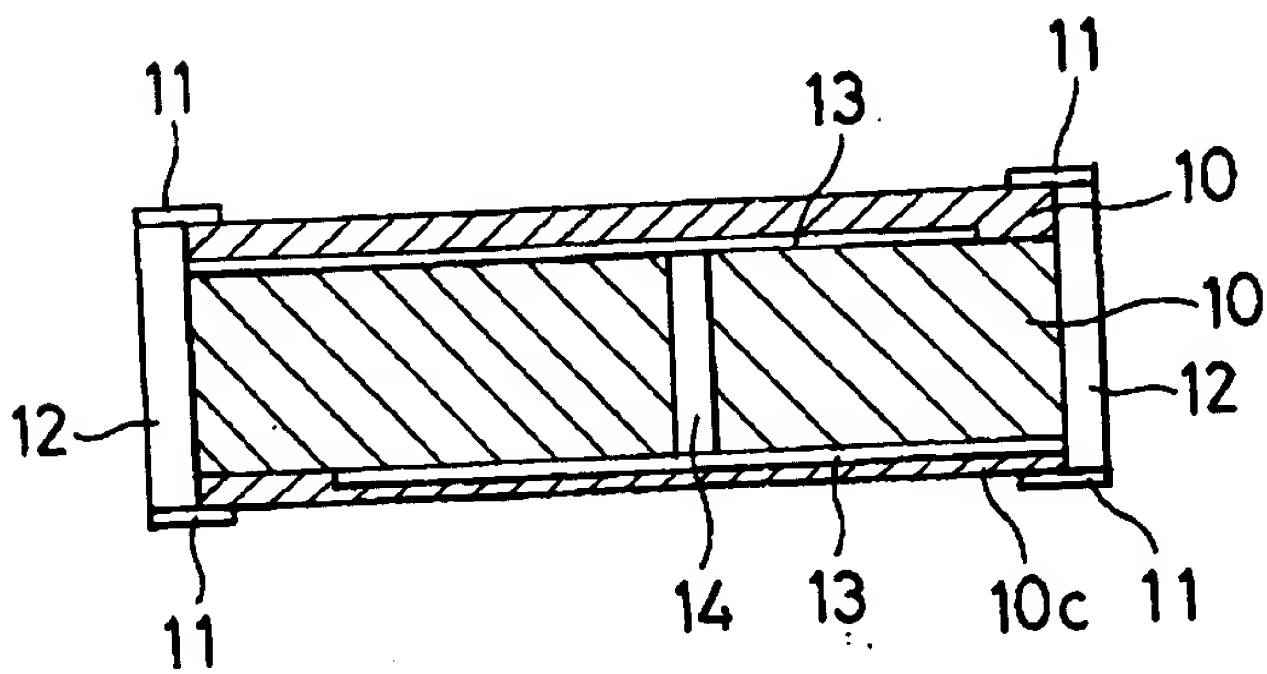
【図 4】



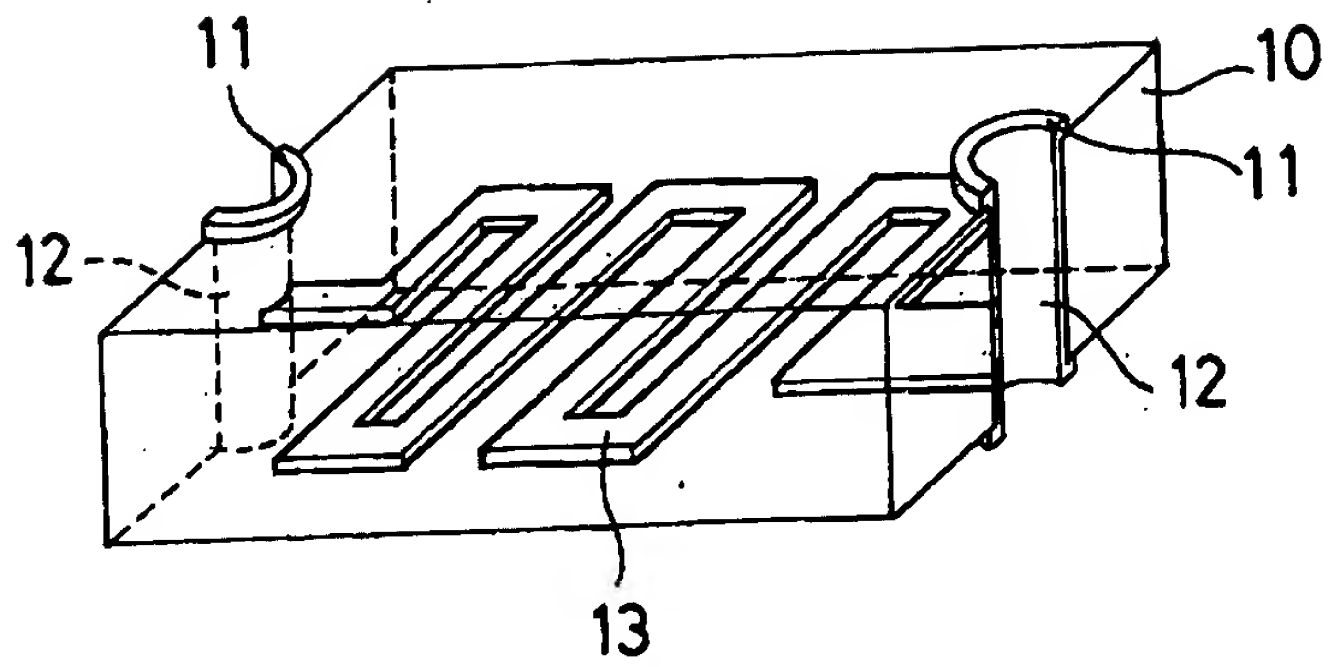
【図 5】



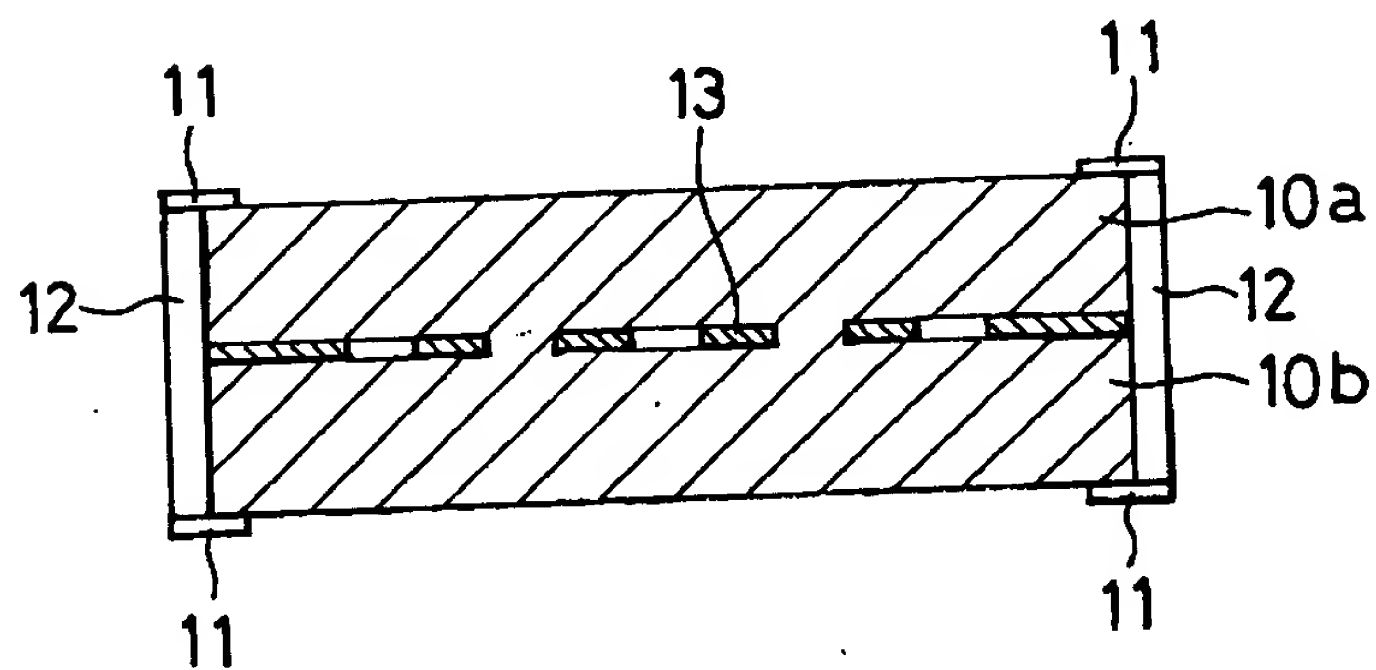
【図 6】



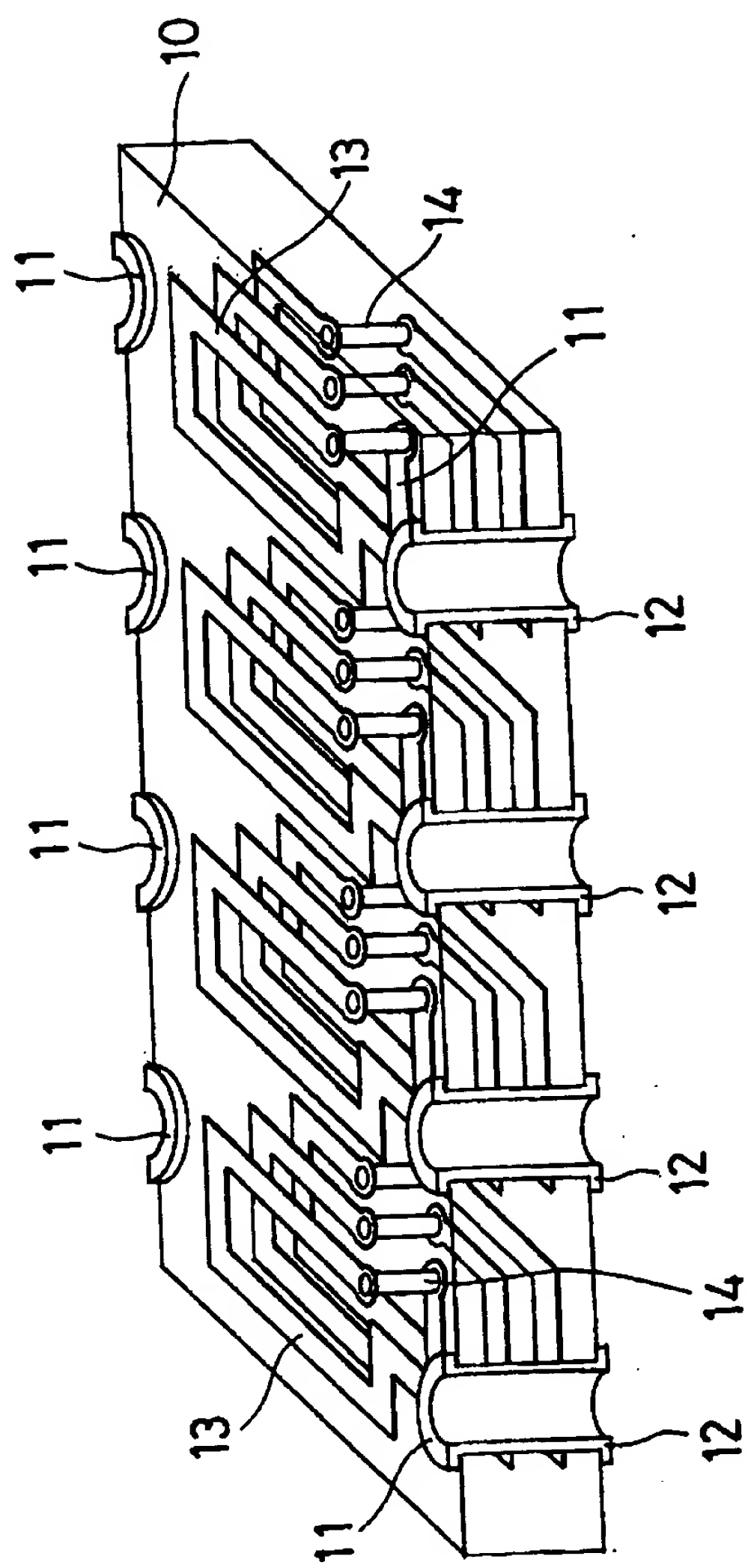
【図 7】



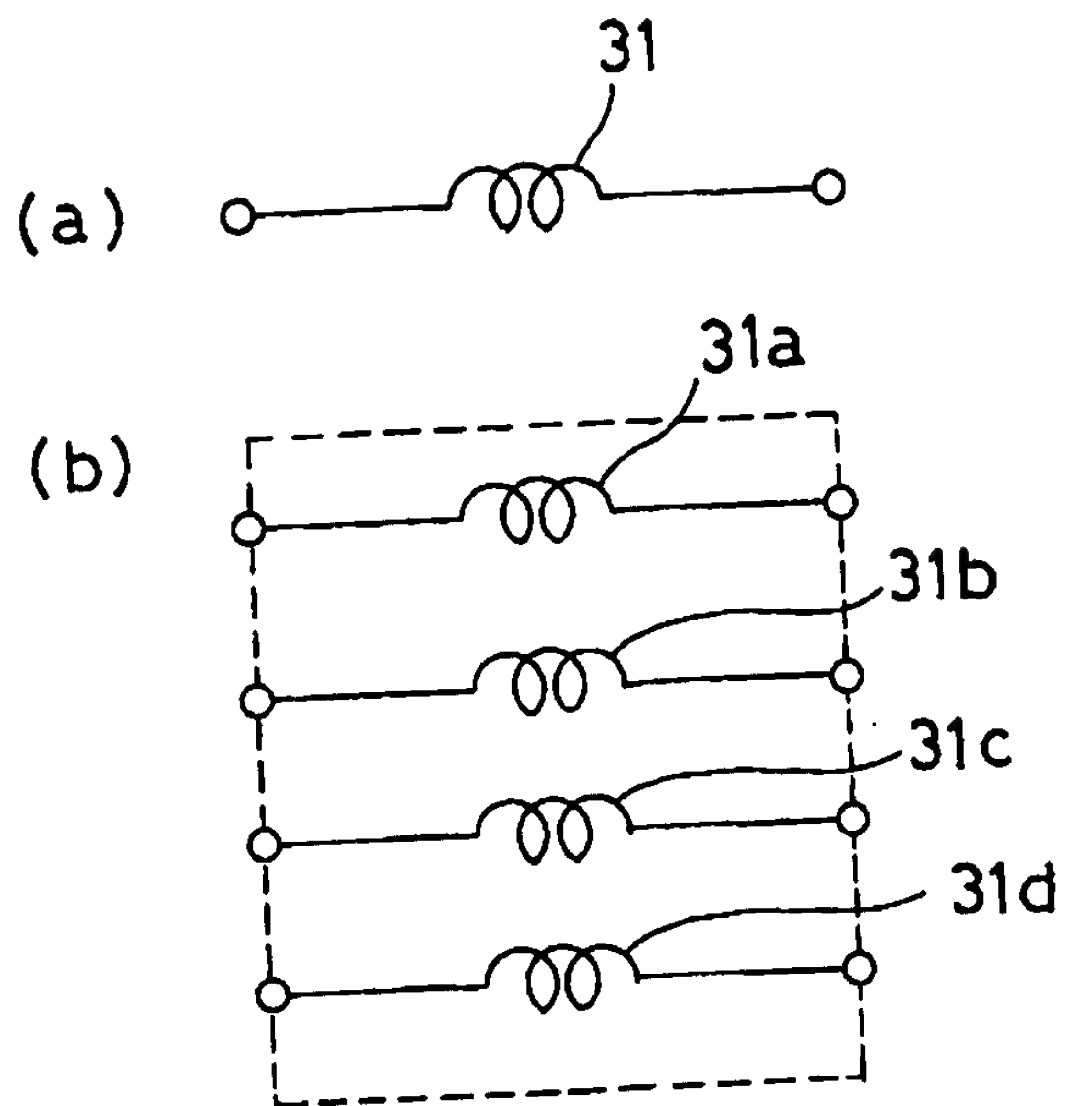
【図 8】



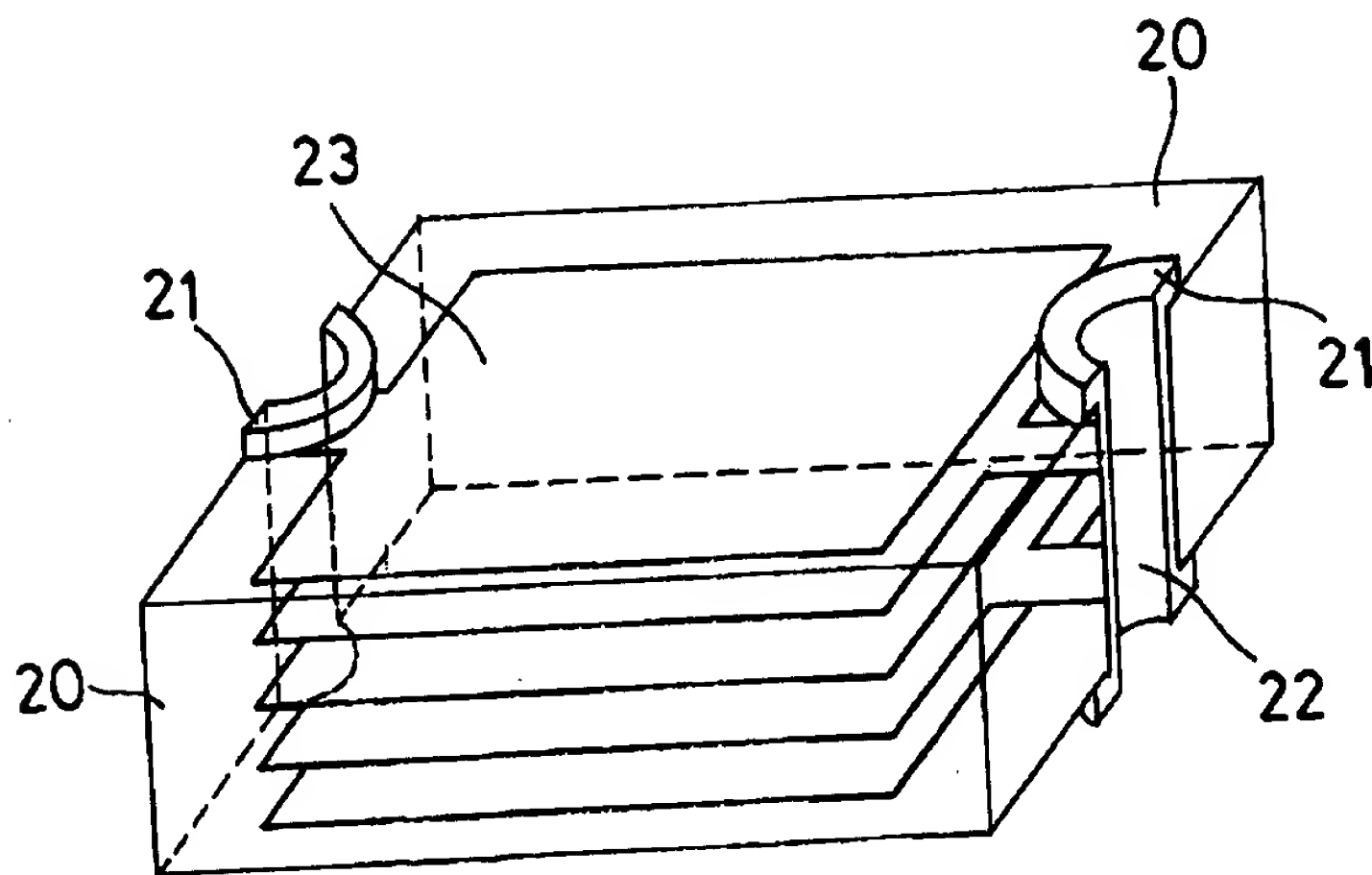
【図 9】



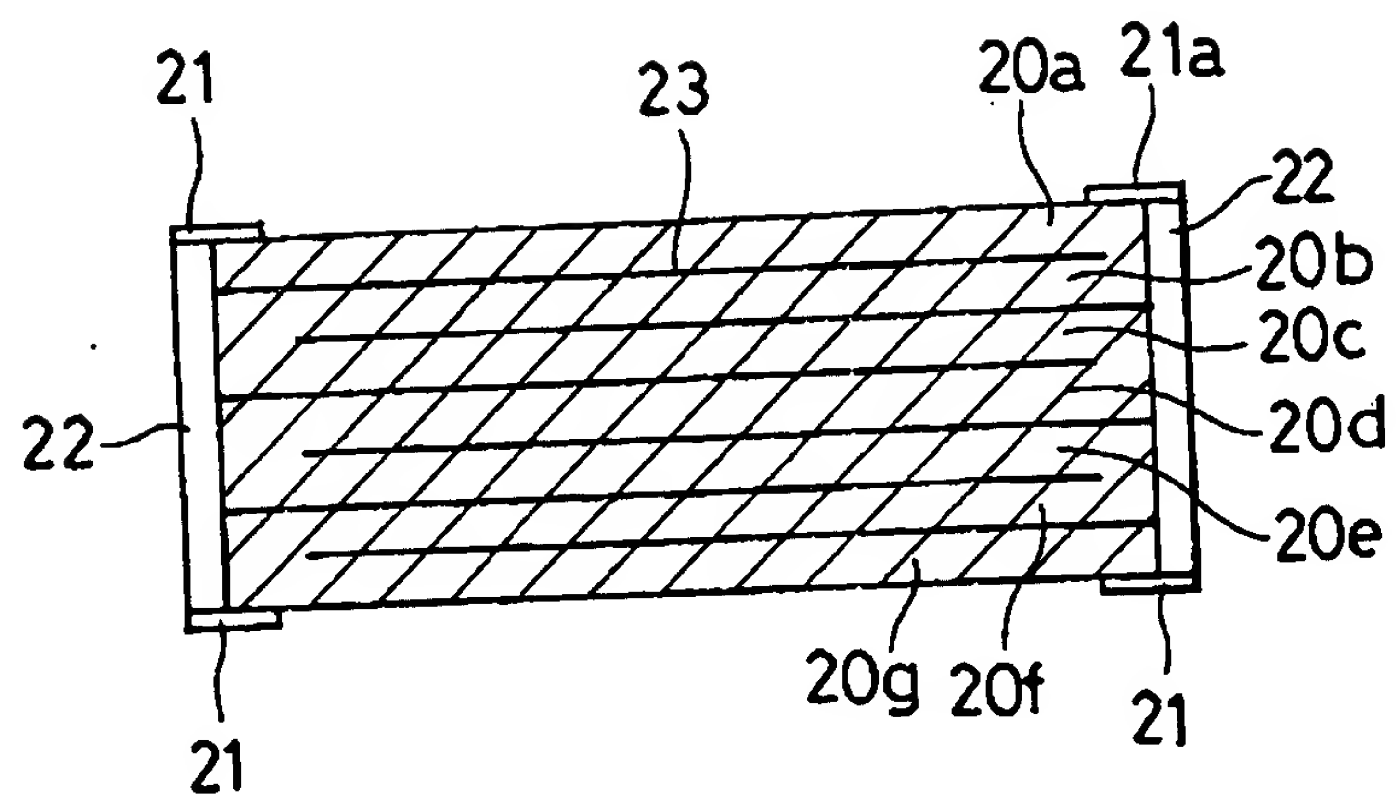
【図 1 0】



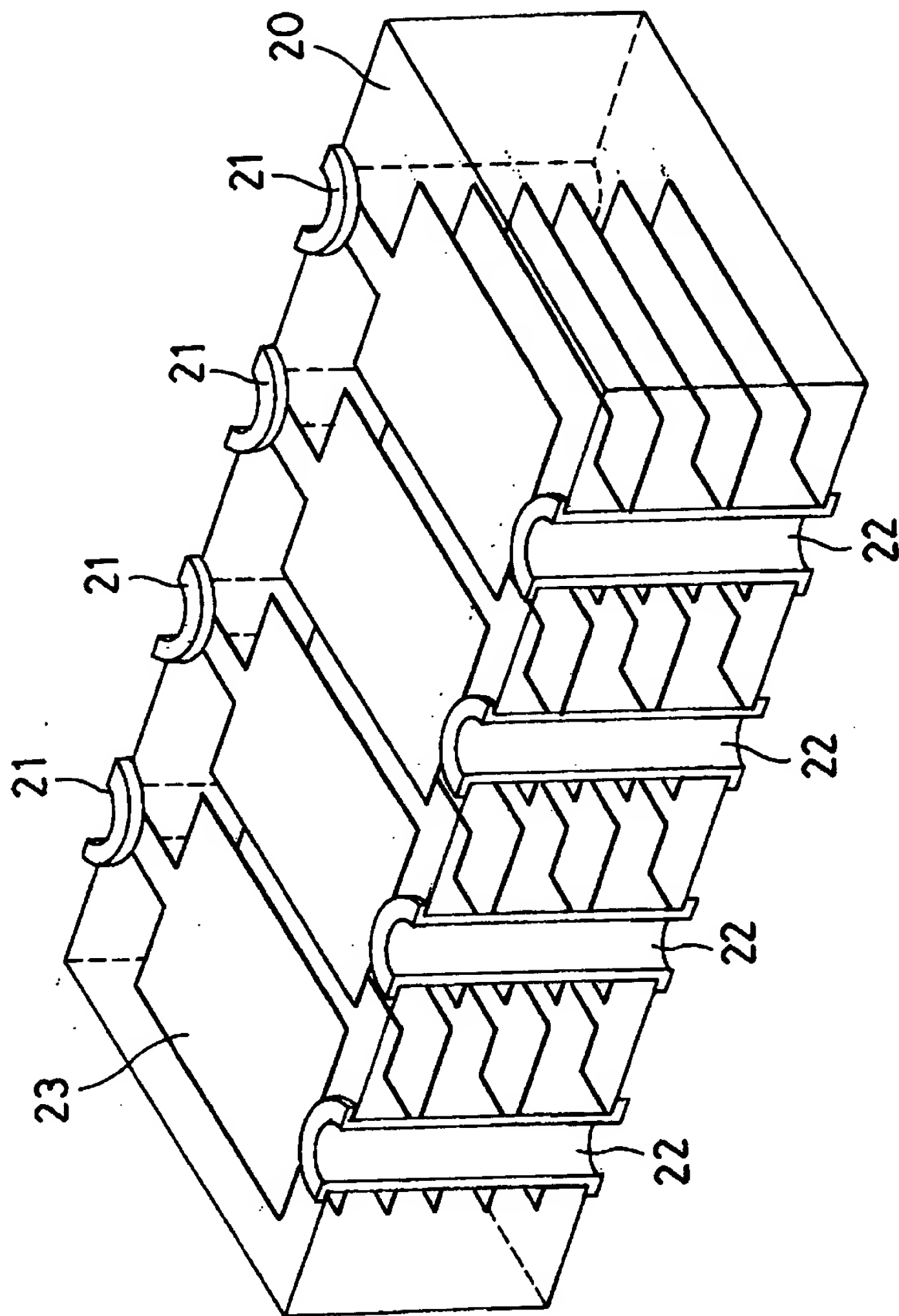
【図 1 1】



【図 1 2】

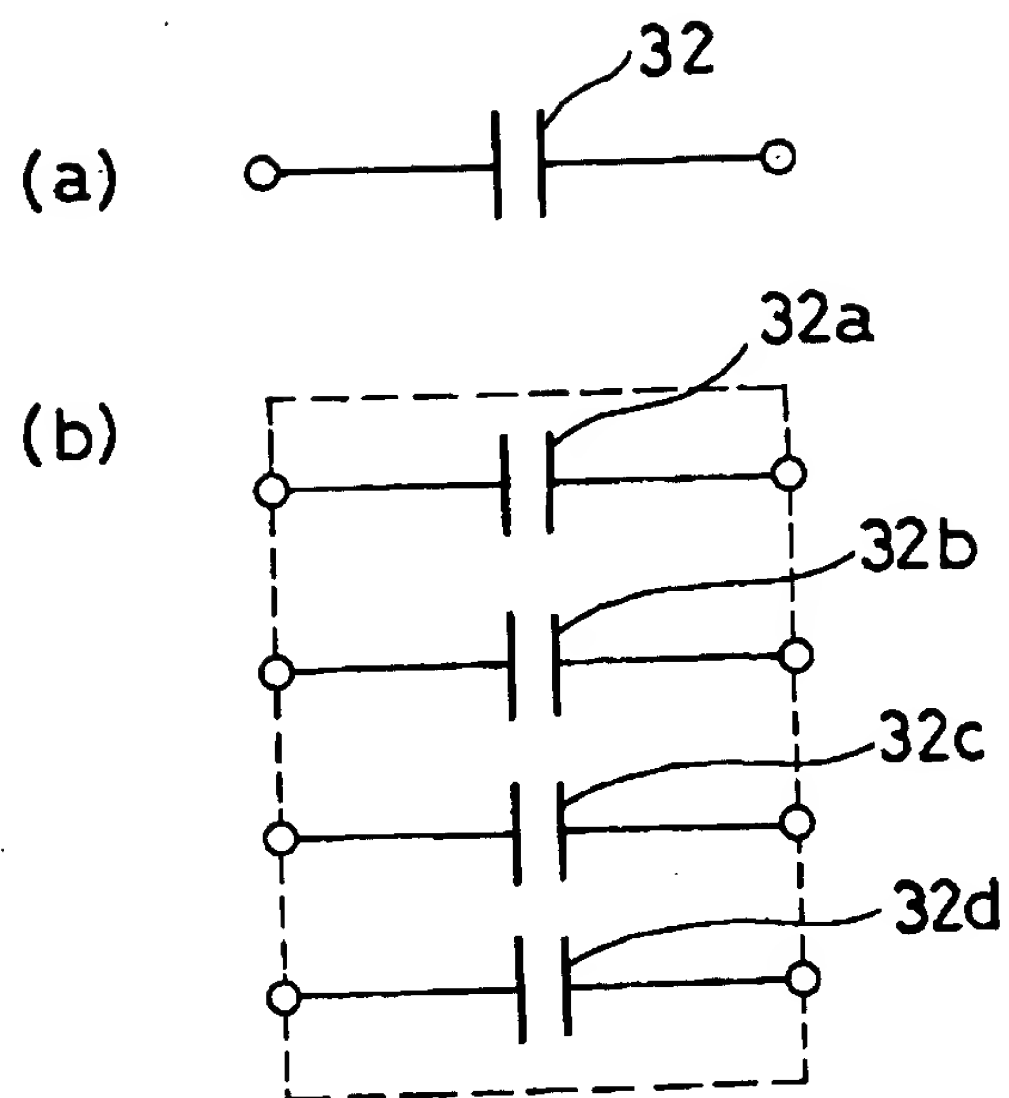


【図 1 3】

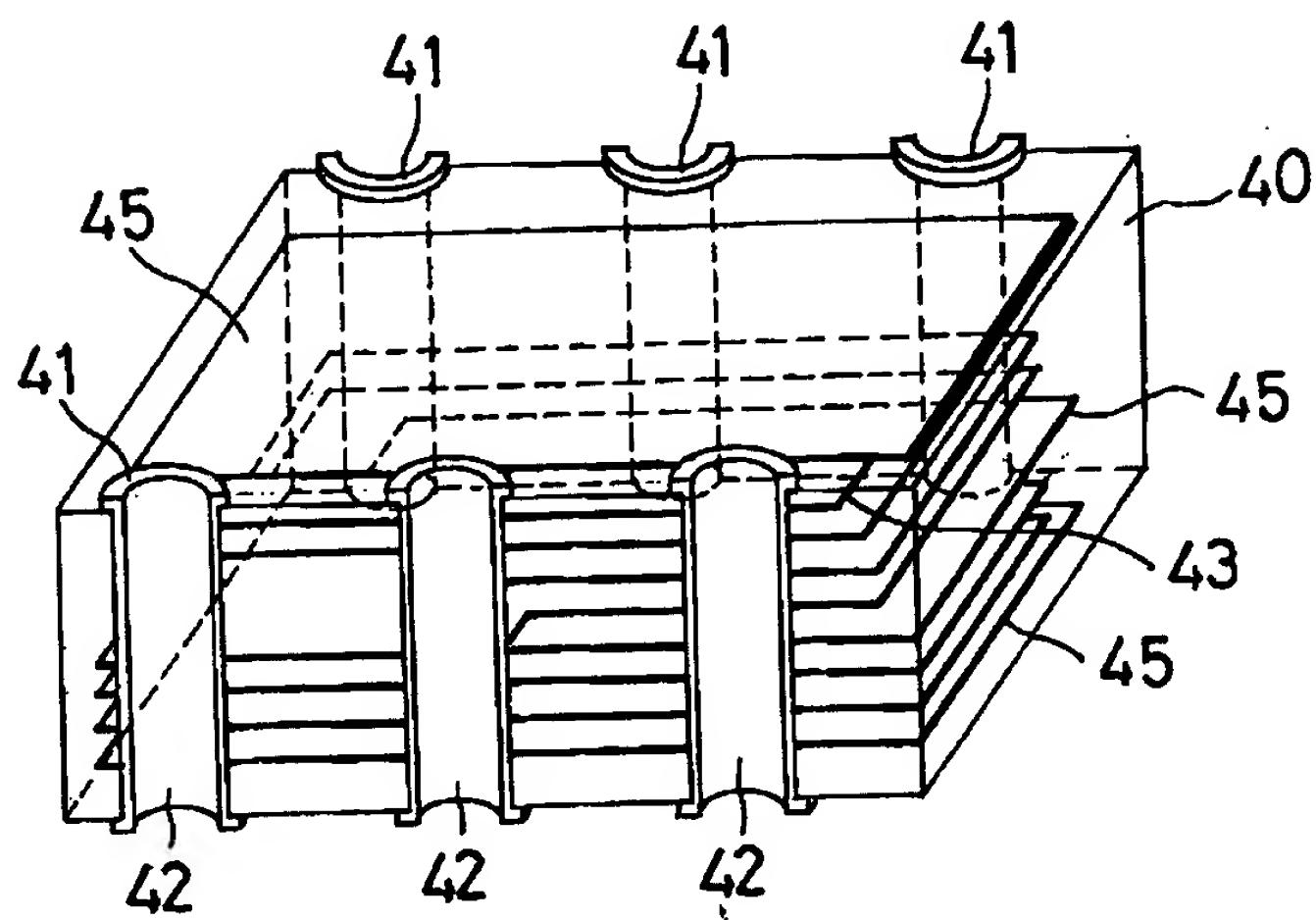




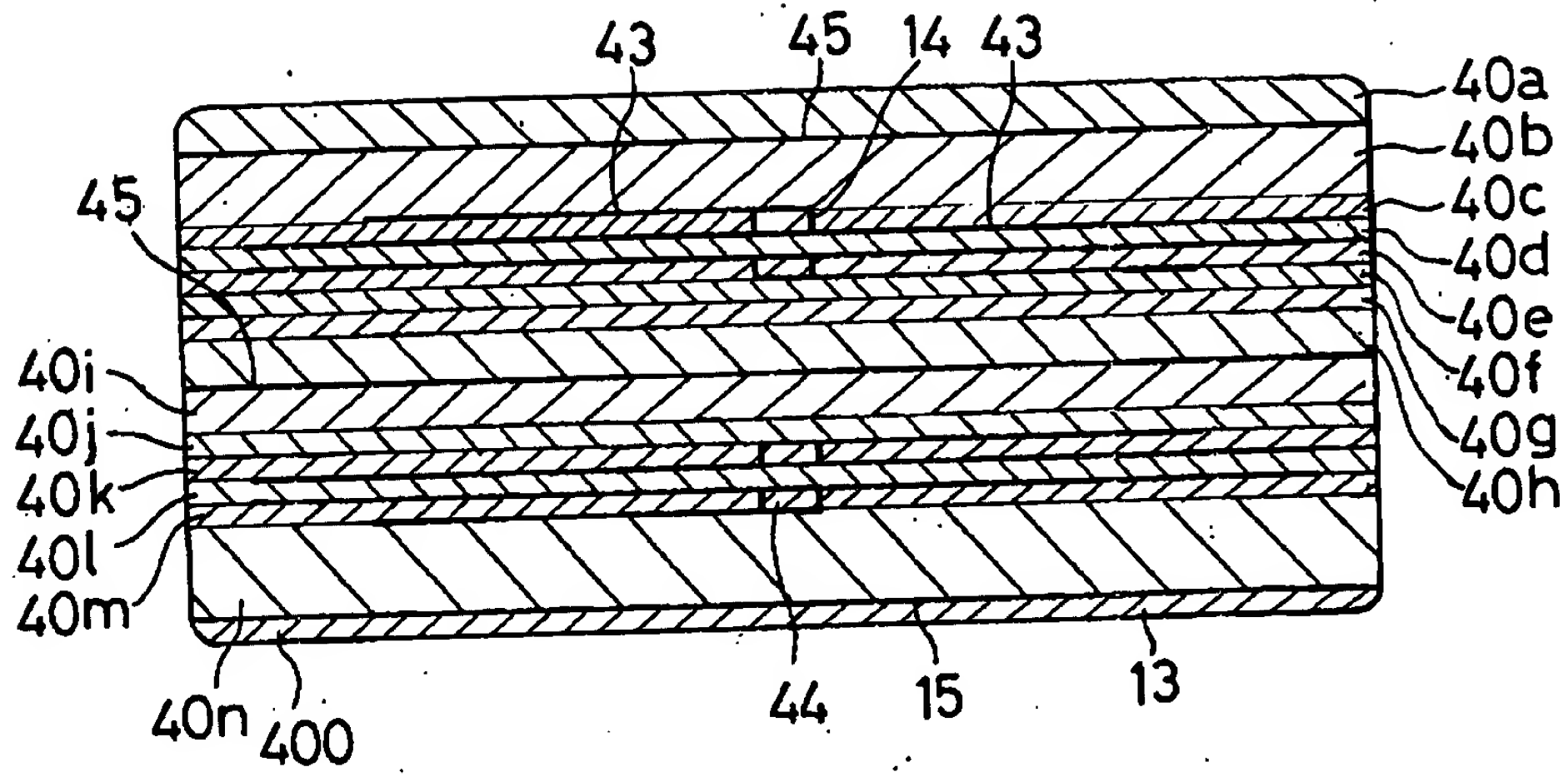
【図 1 4】



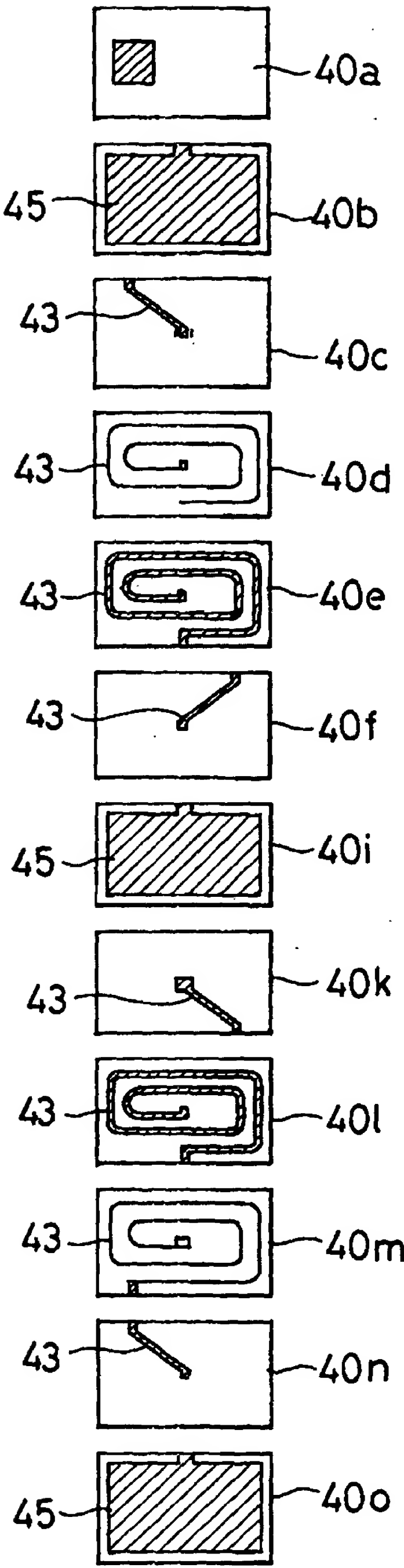
【図 1 5】



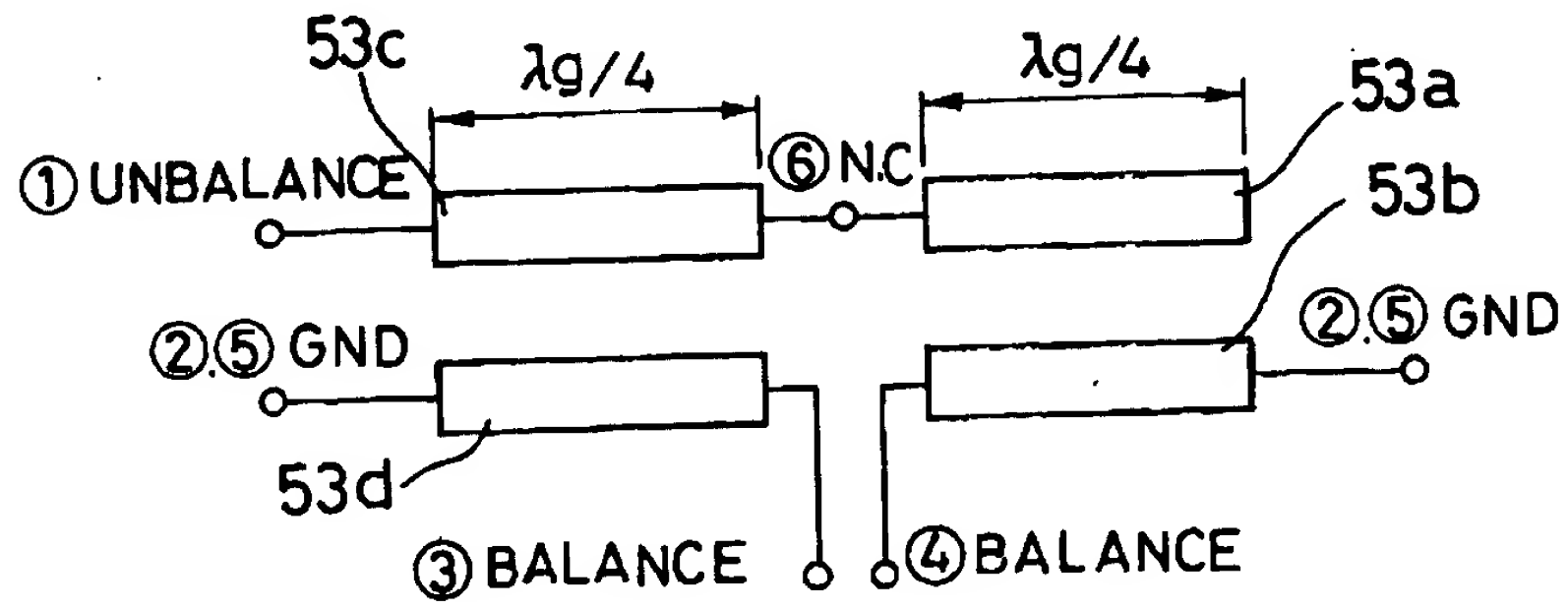
【図 1 6】



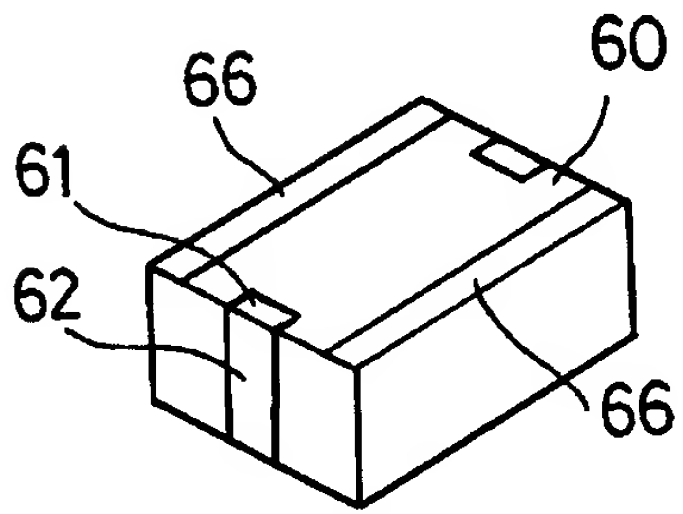
【図 1 7】



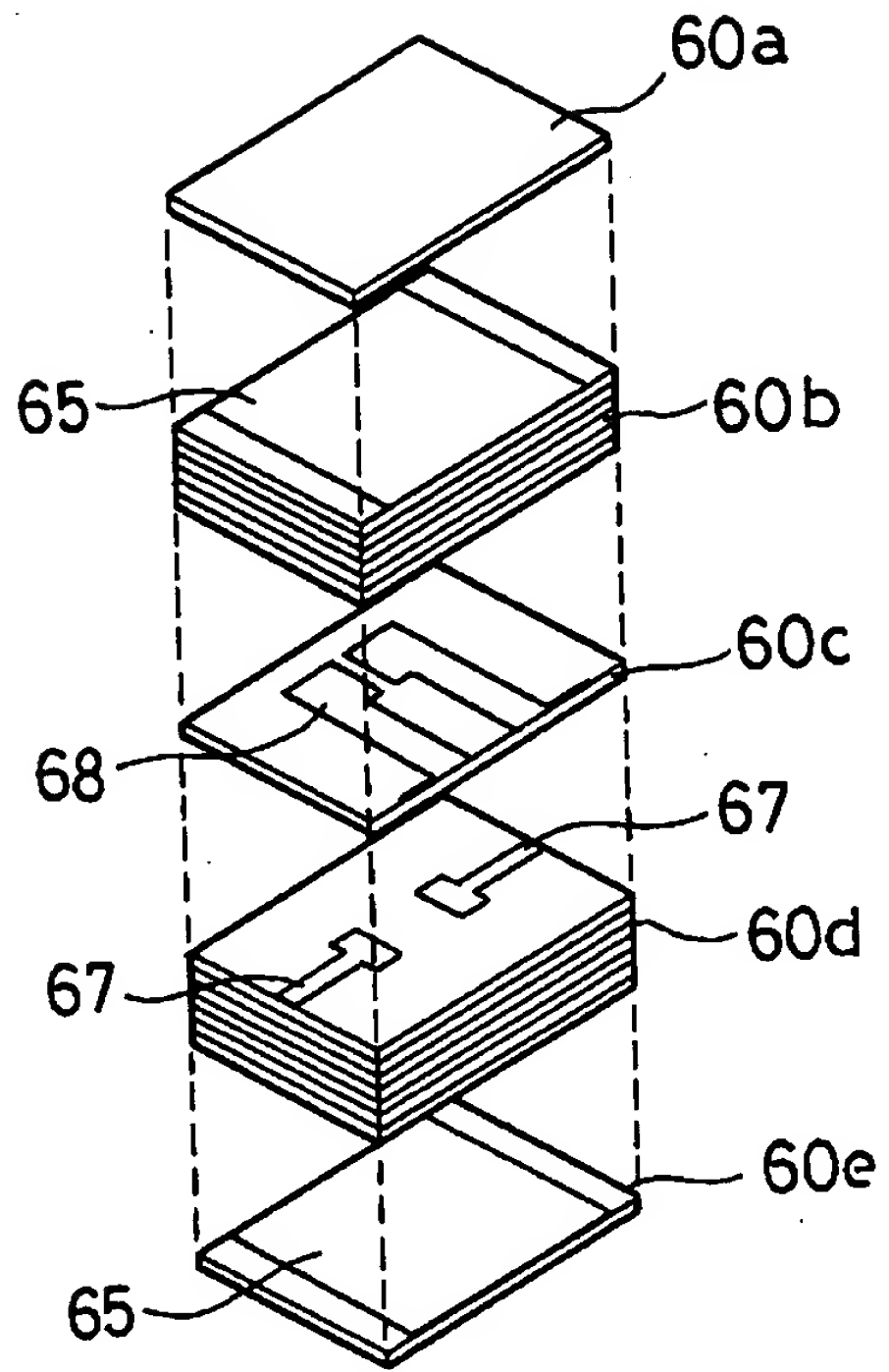
【図 1 8】



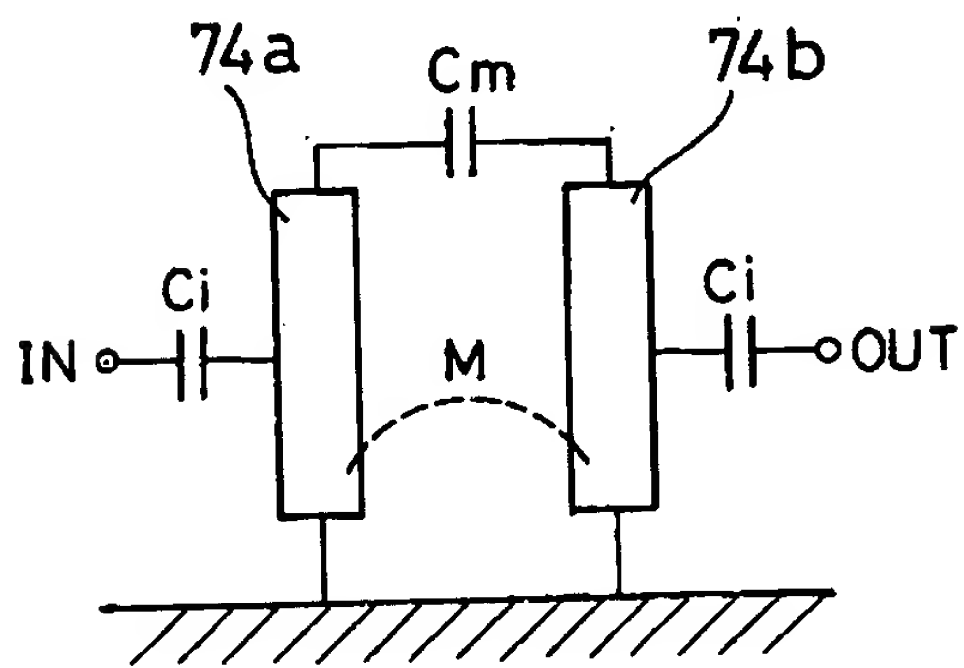
【図 1 9】



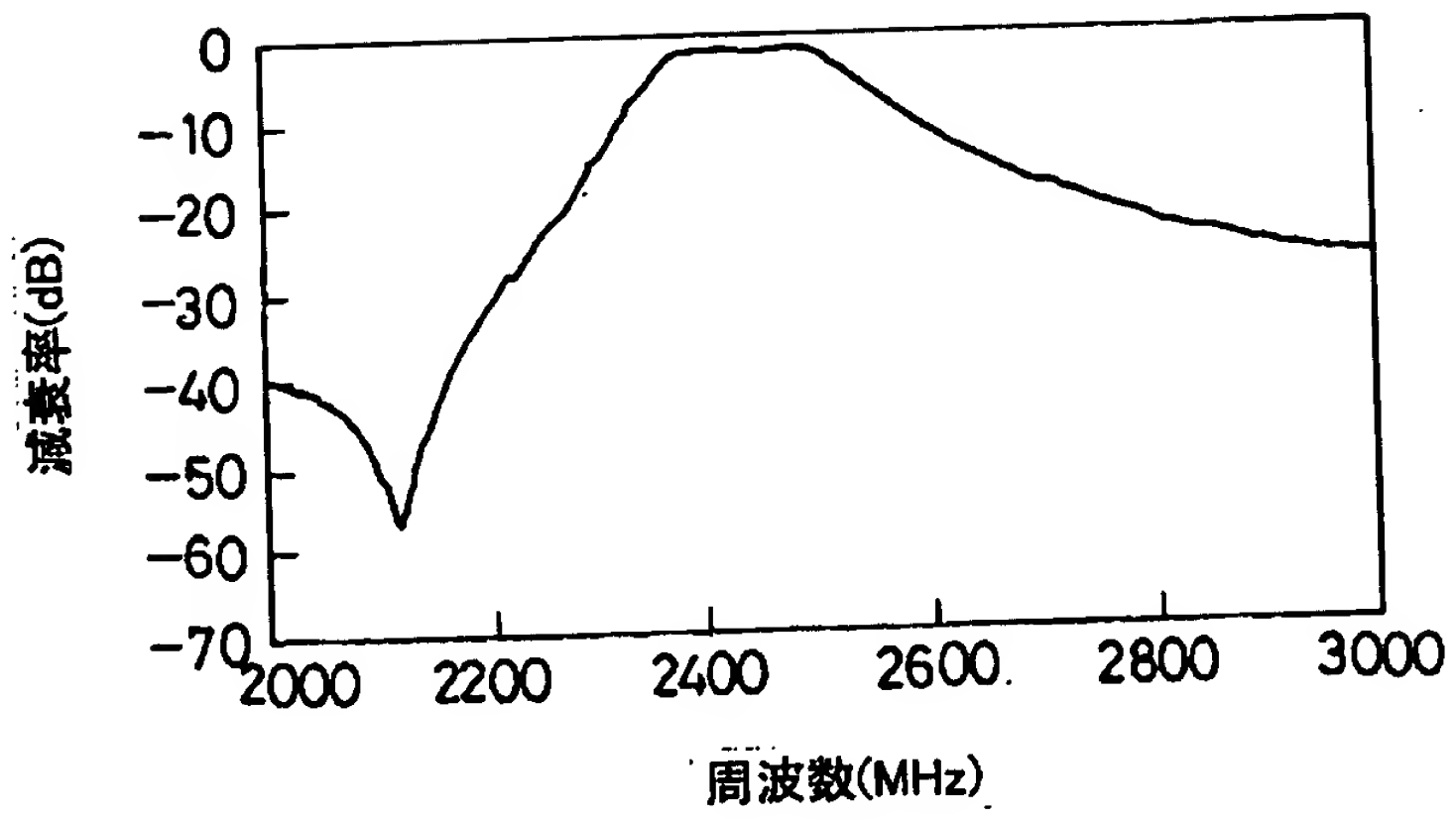
【図 2 0】



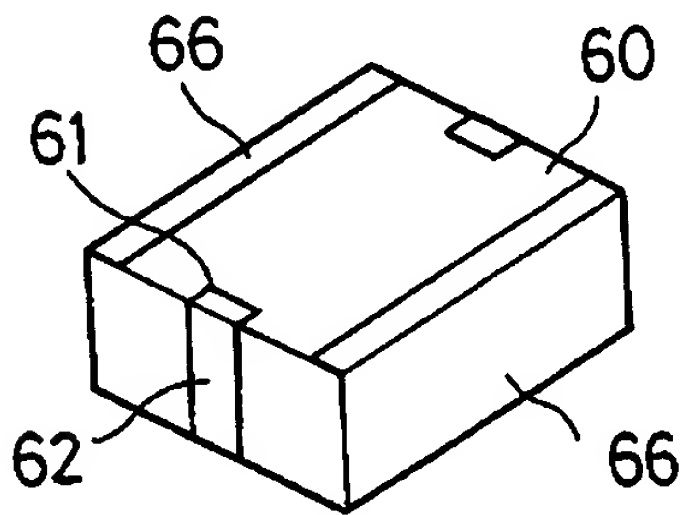
【図 2 1】



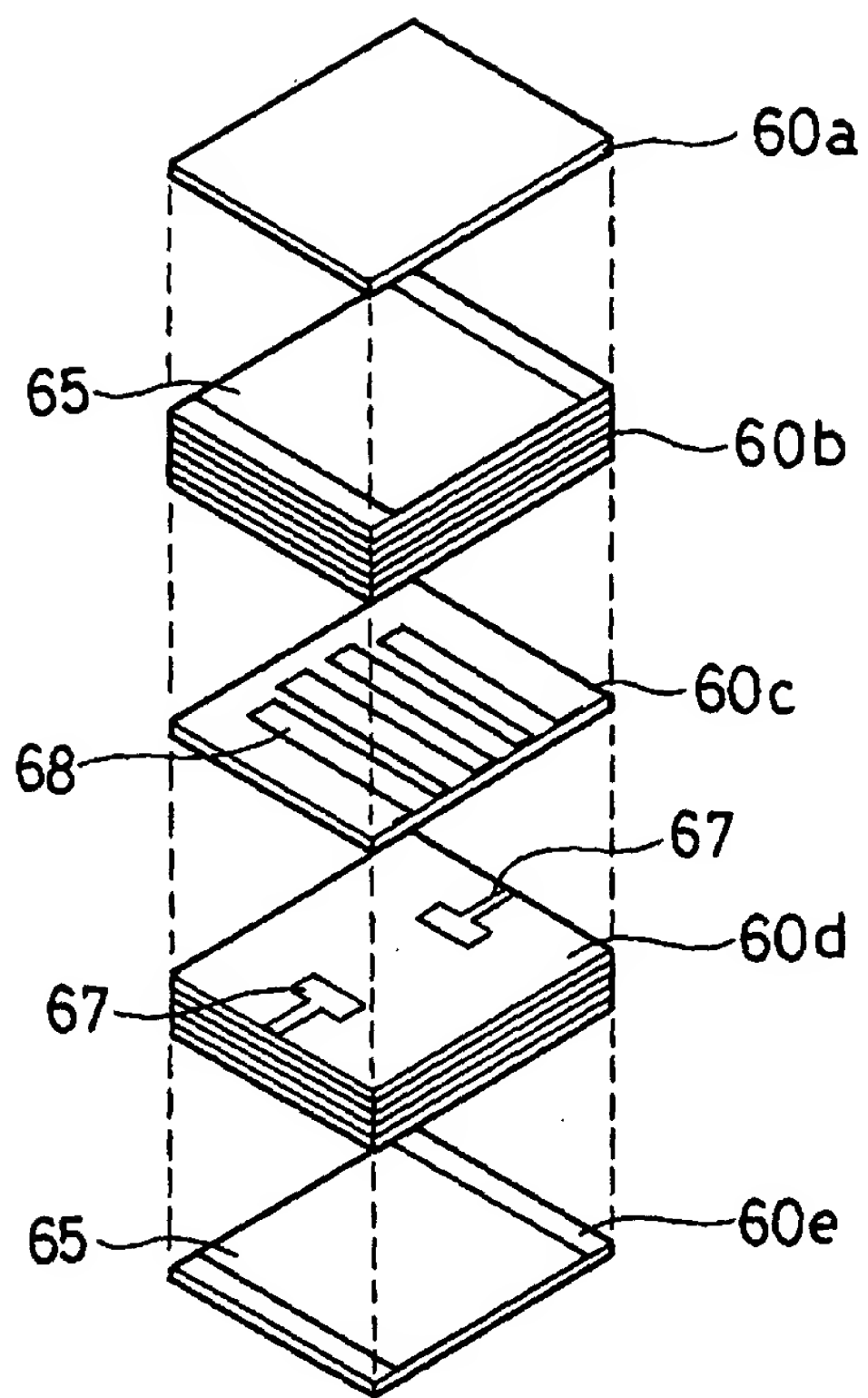
【図 2 2】



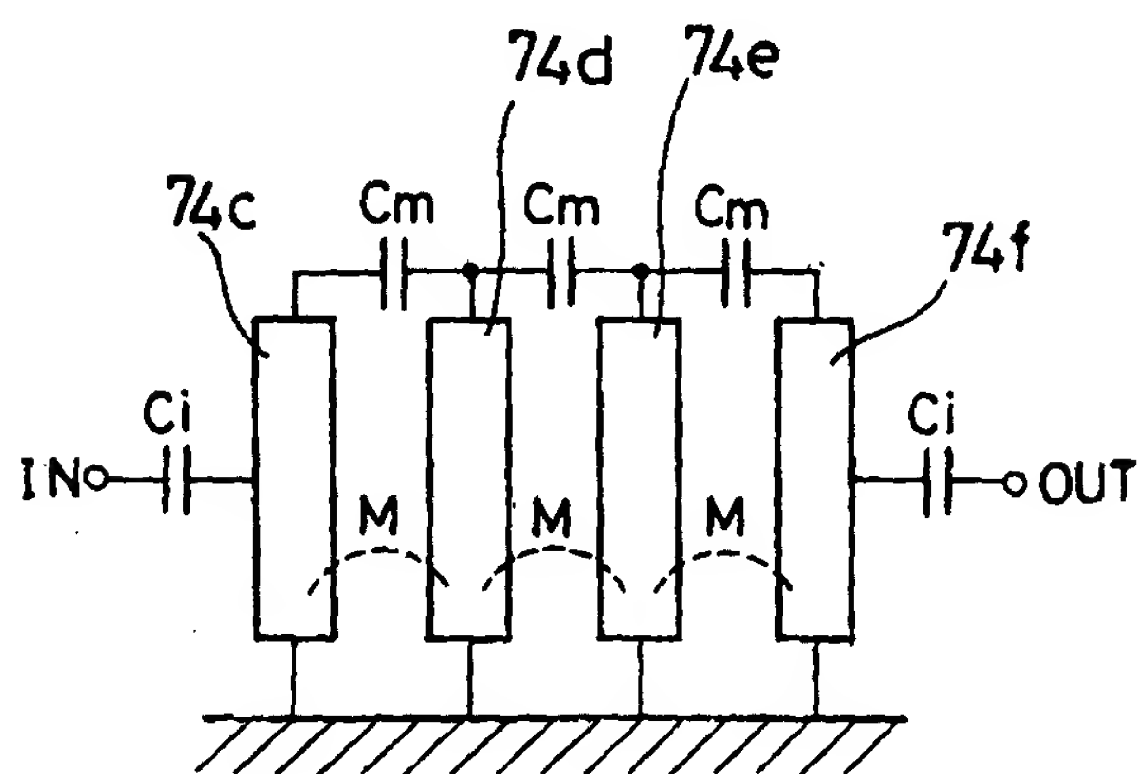
【図 2 3】



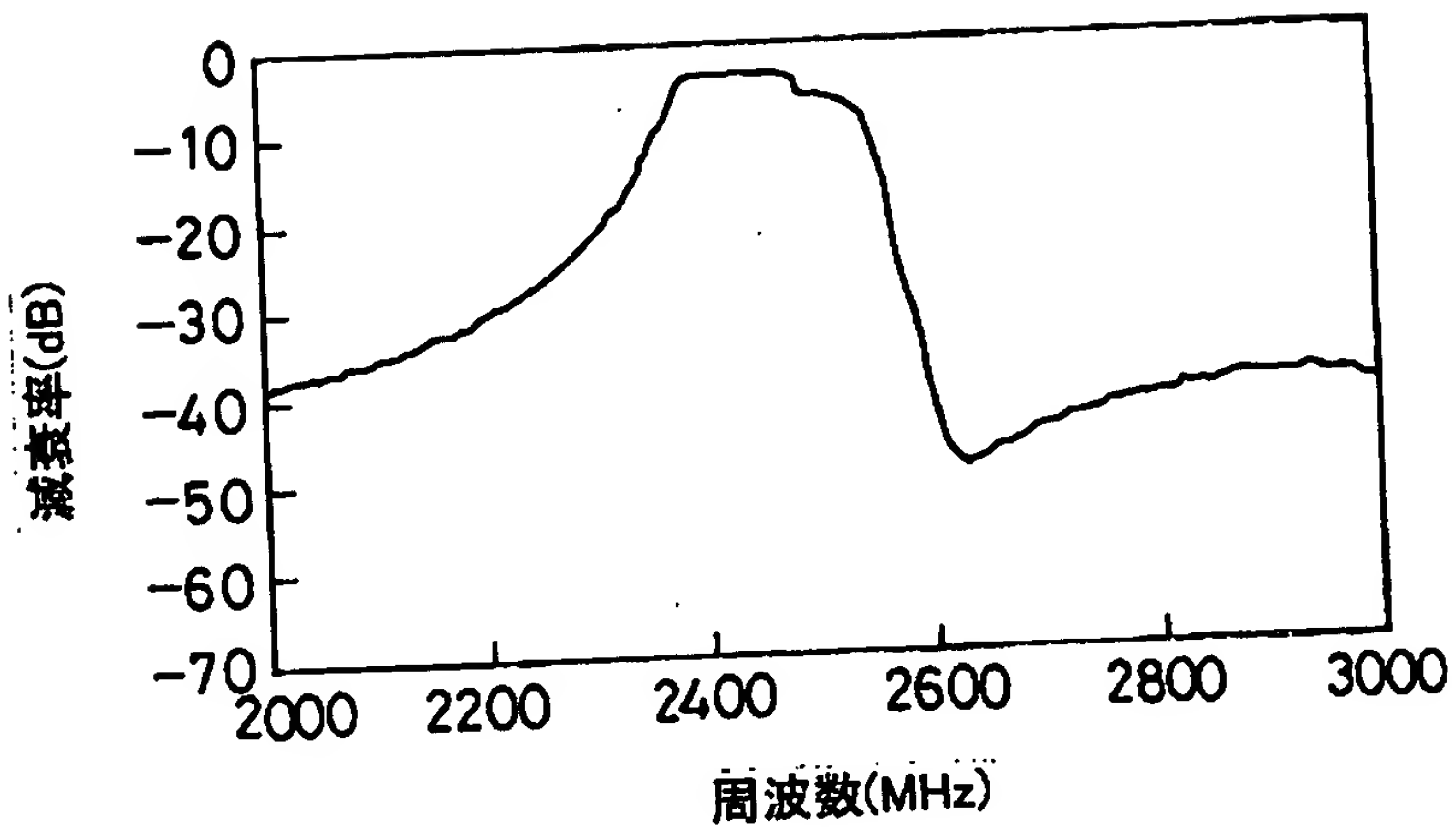
【図 2 4】



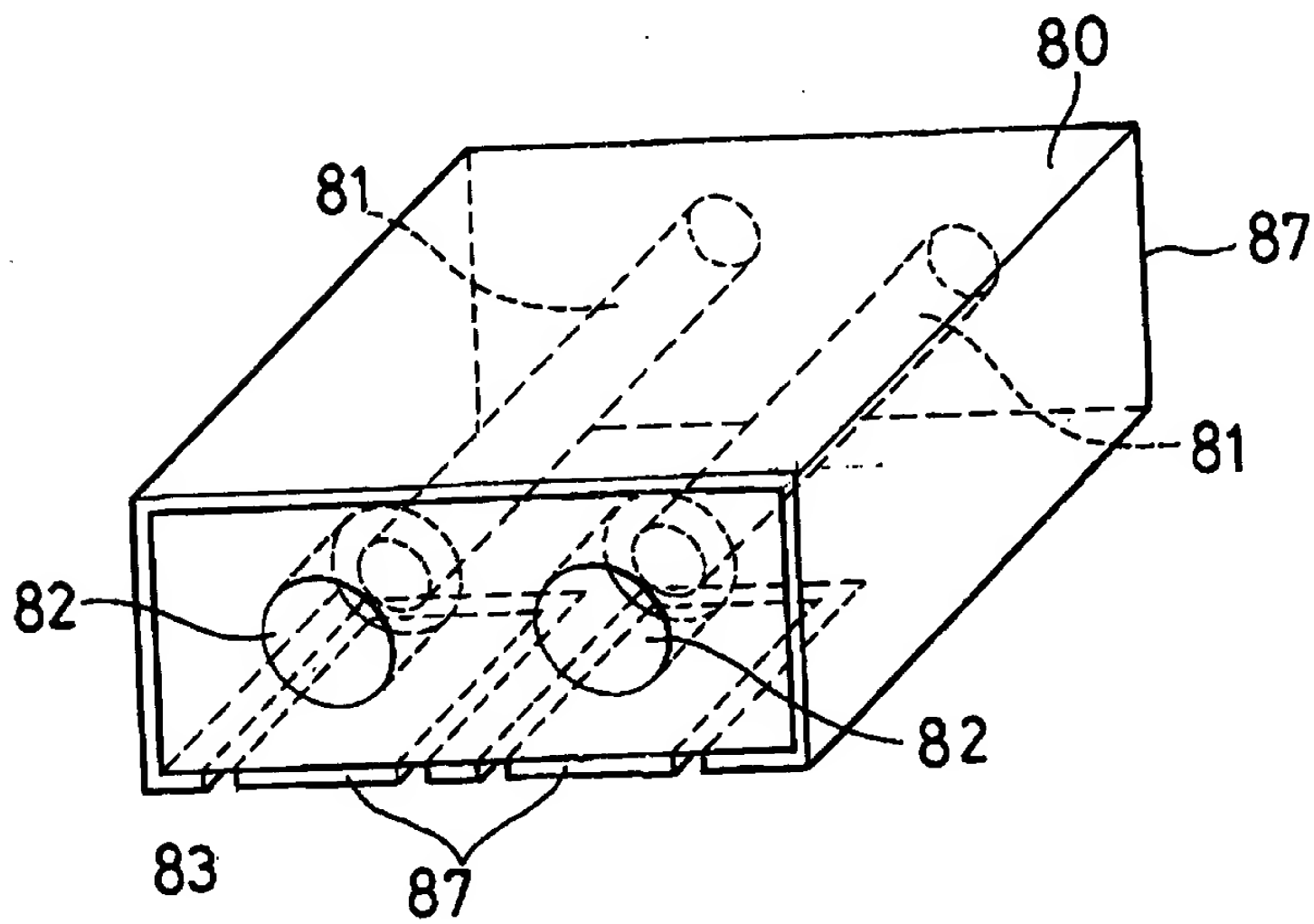
【図 2 5】



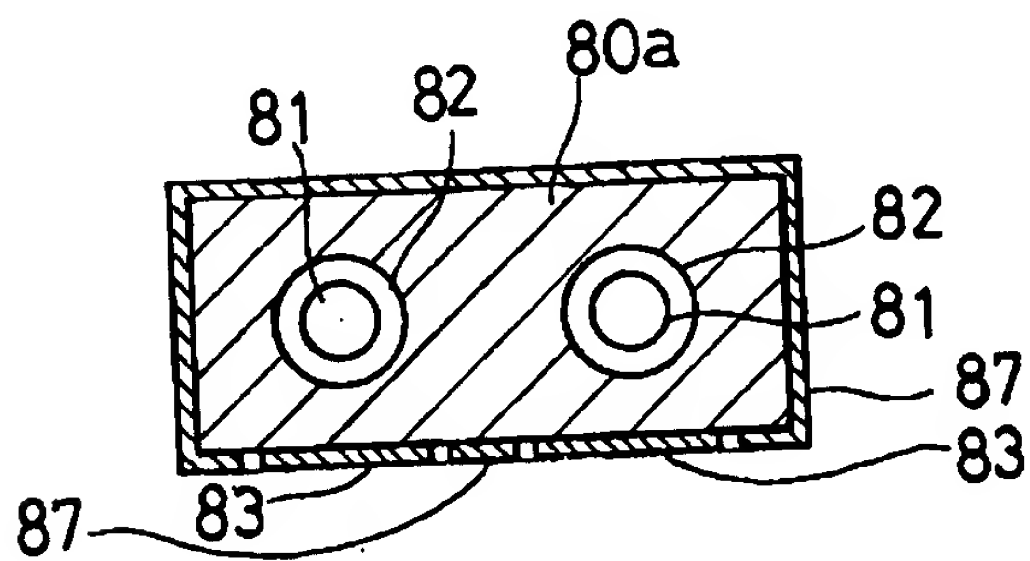
【図 26】



【図 27】

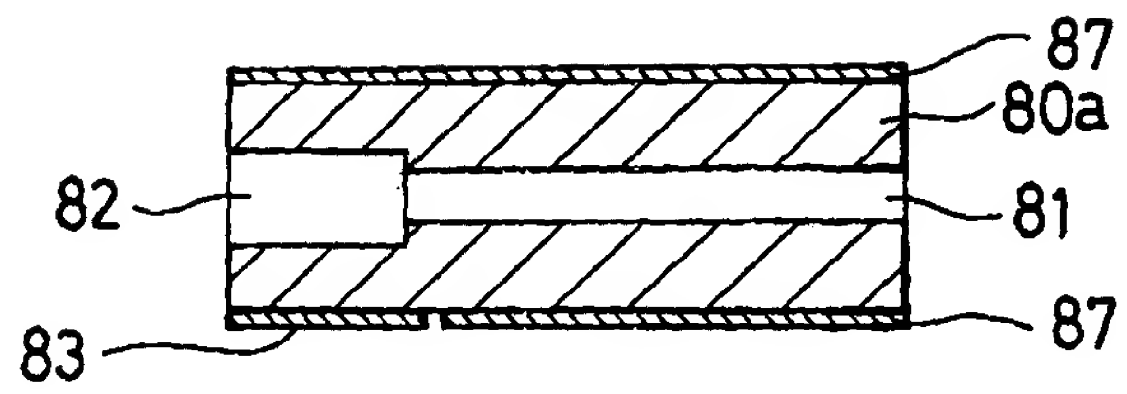


【図 28】

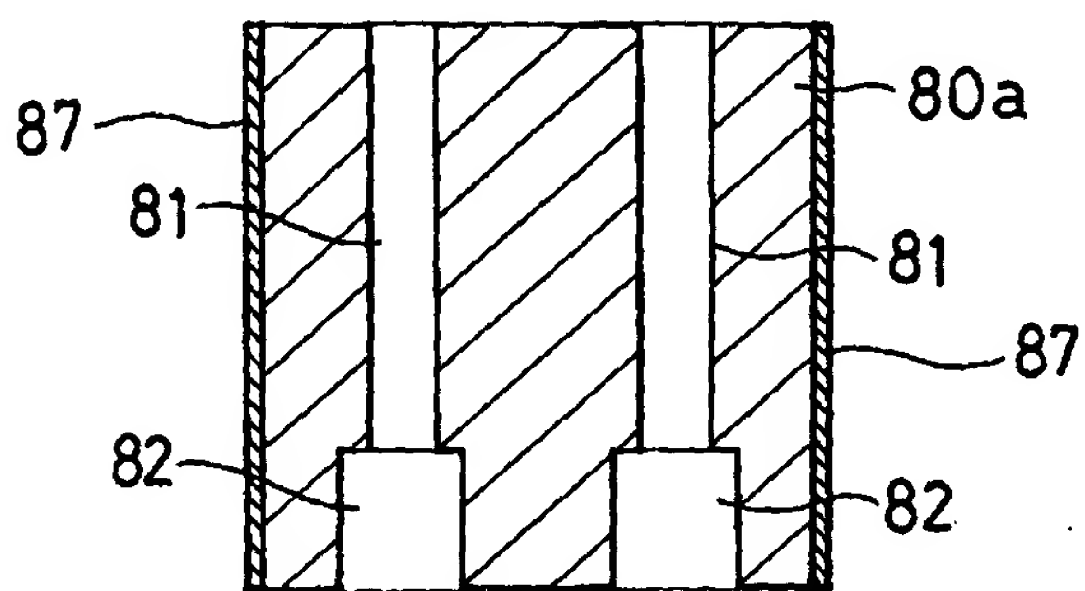




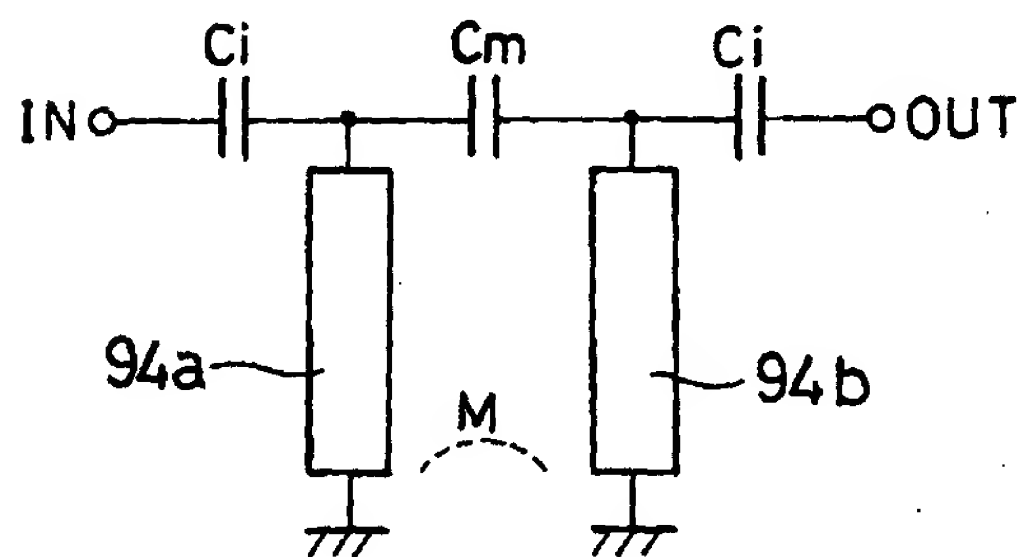
【図 2 9】



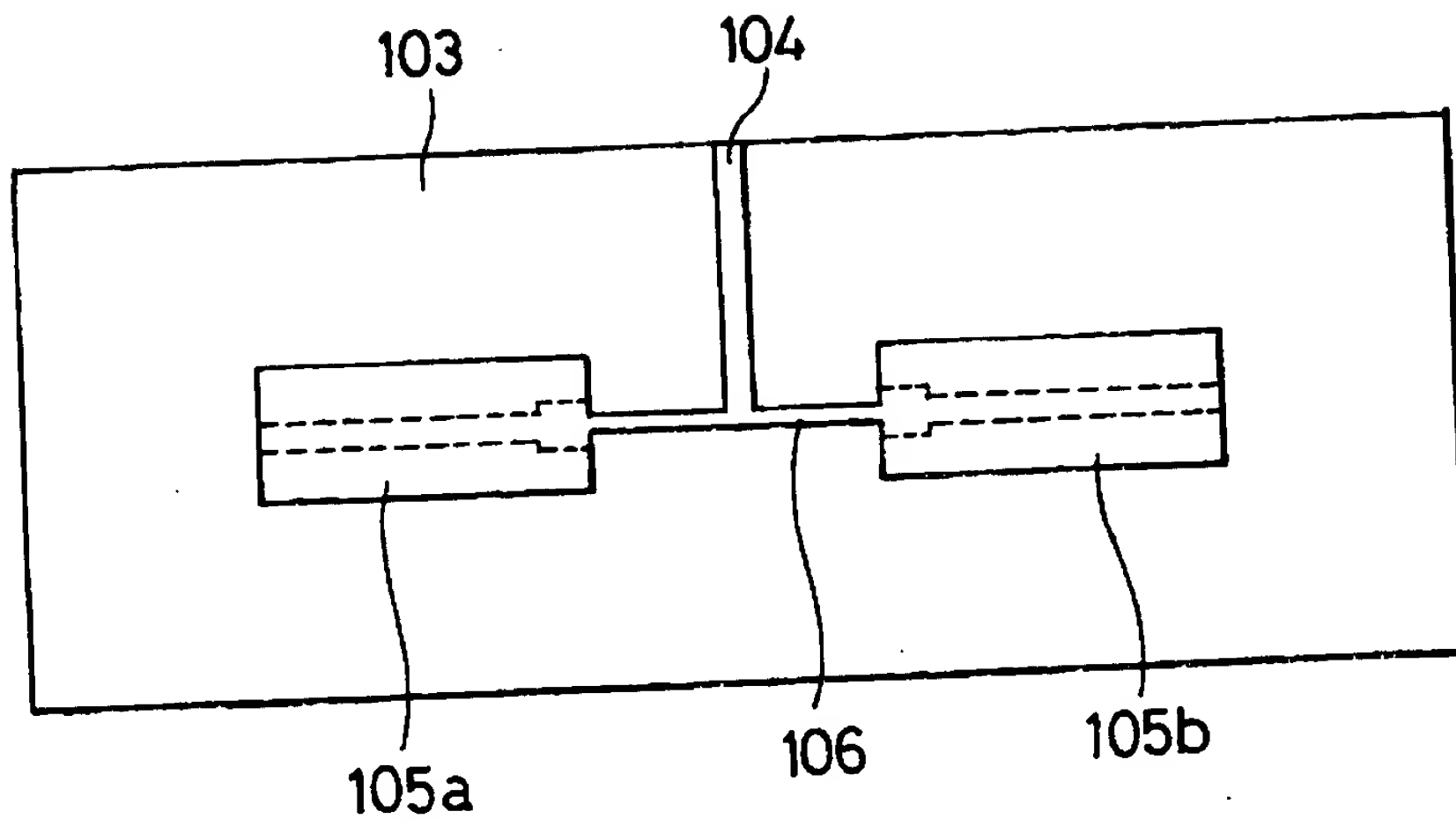
【図 3 0】



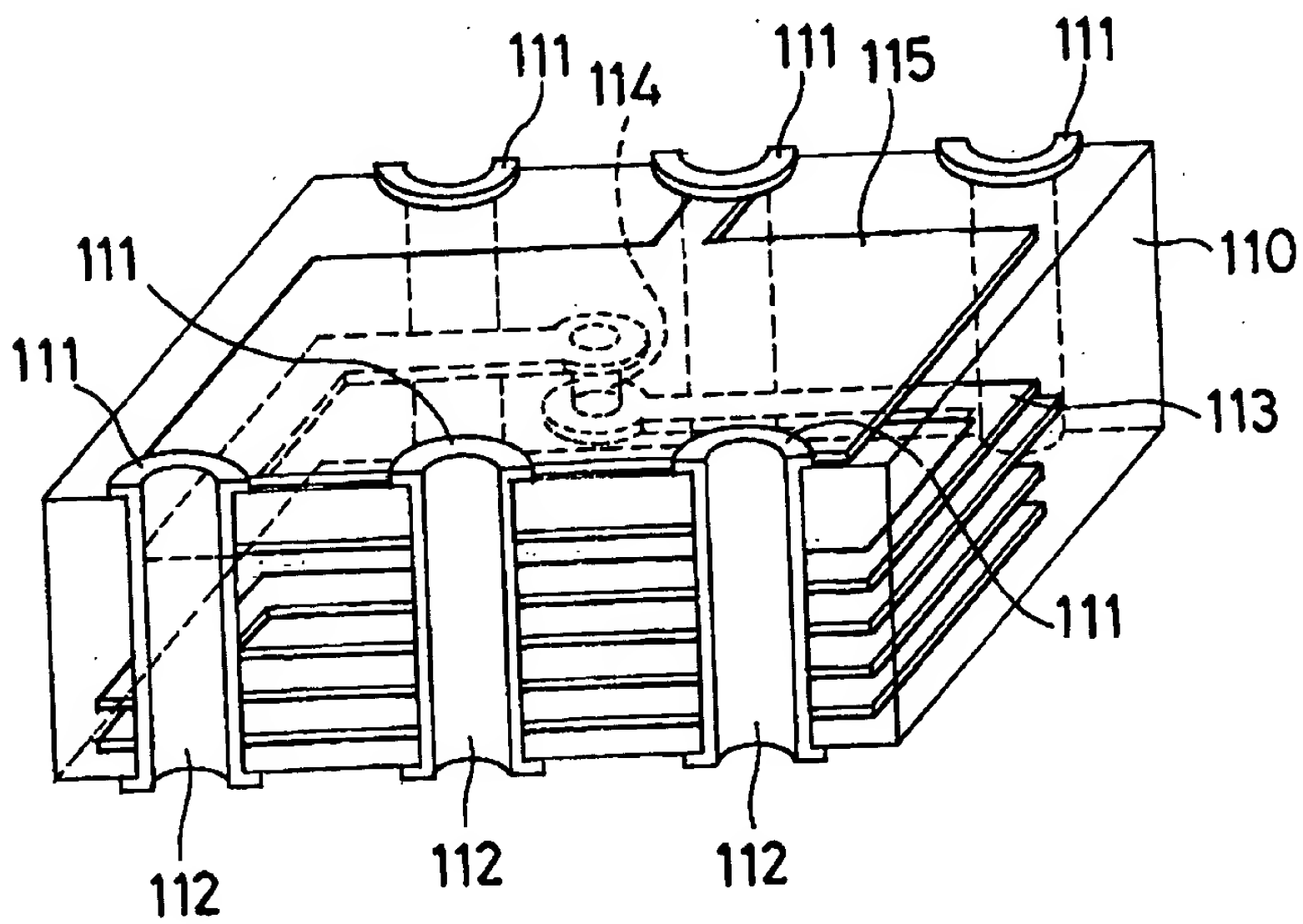
【図 3 1】



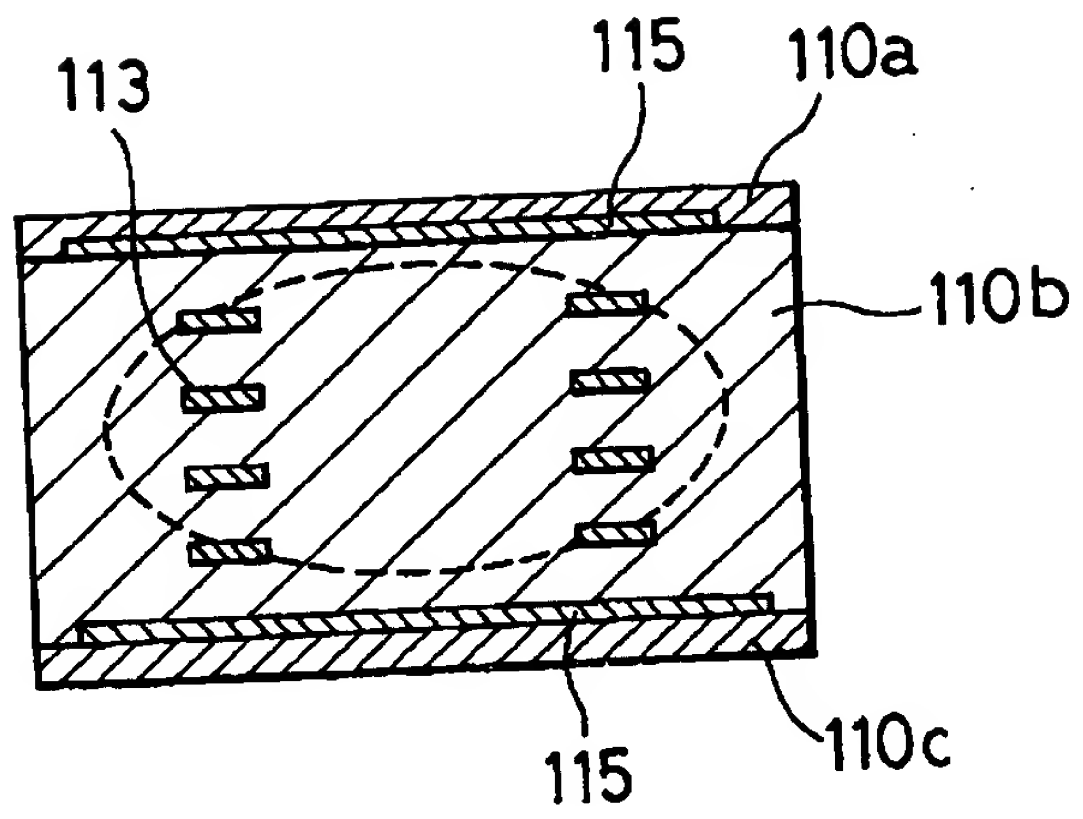
【図 3 2】



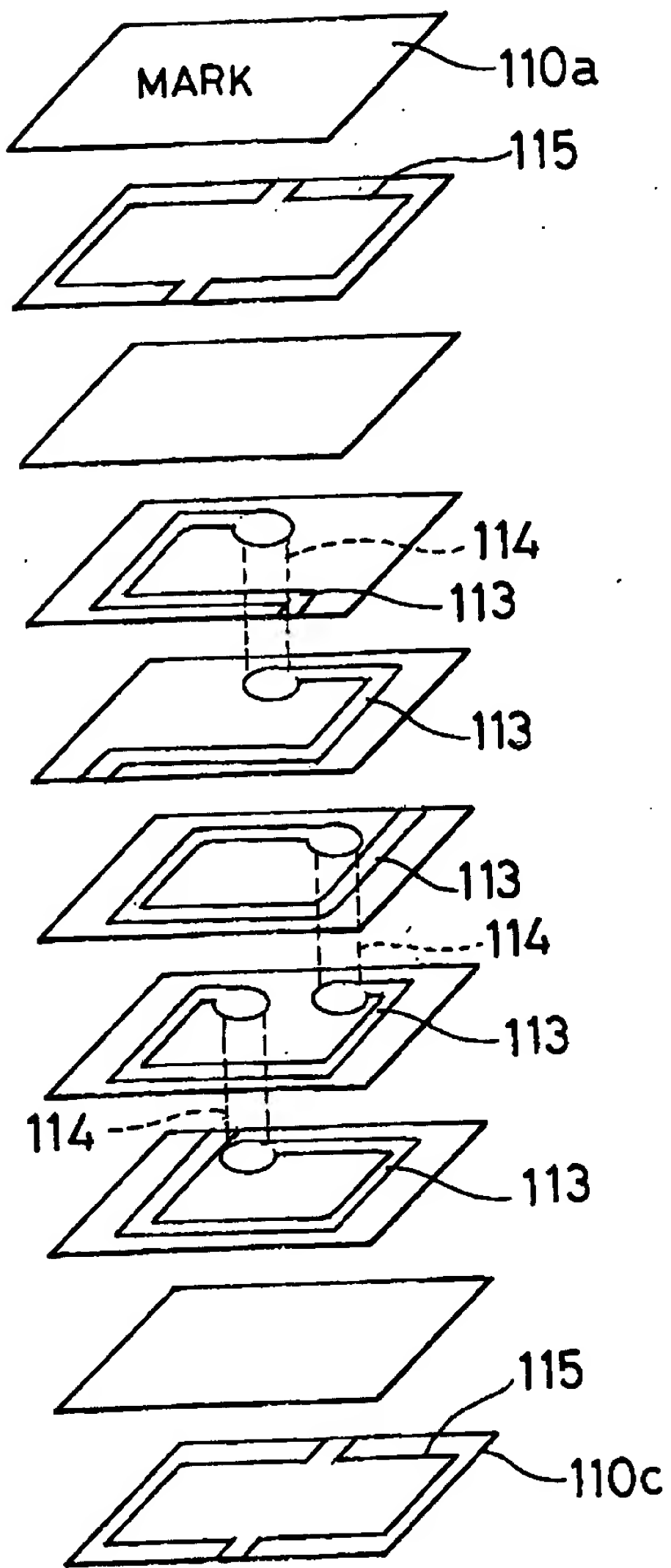
【図 3 3】



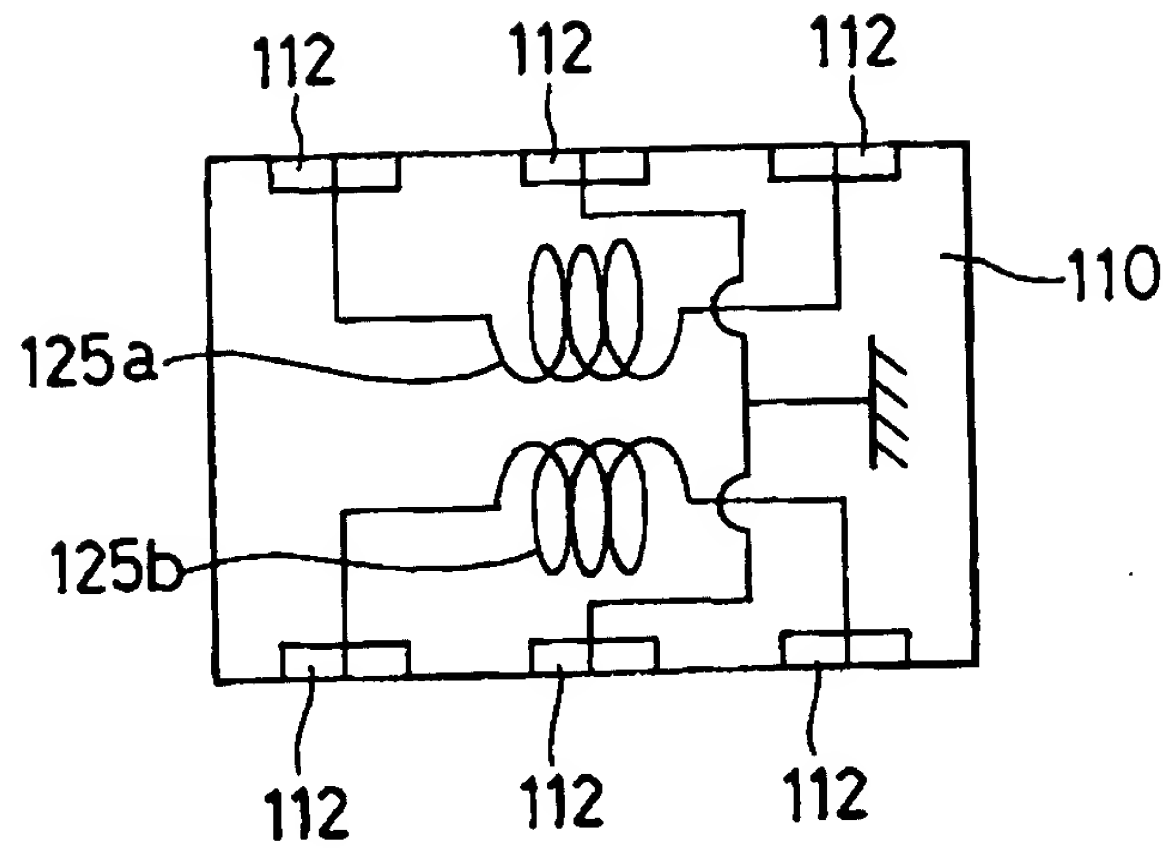
【図 3 4】



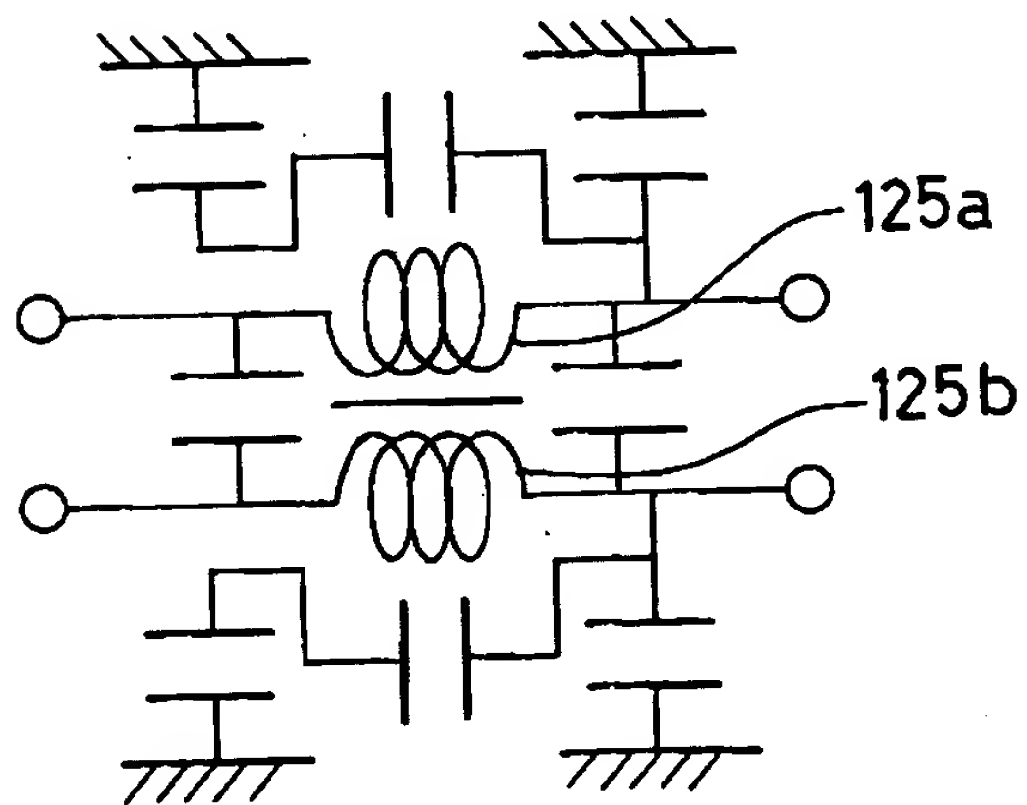
【図 3 5】



【図 3 6】

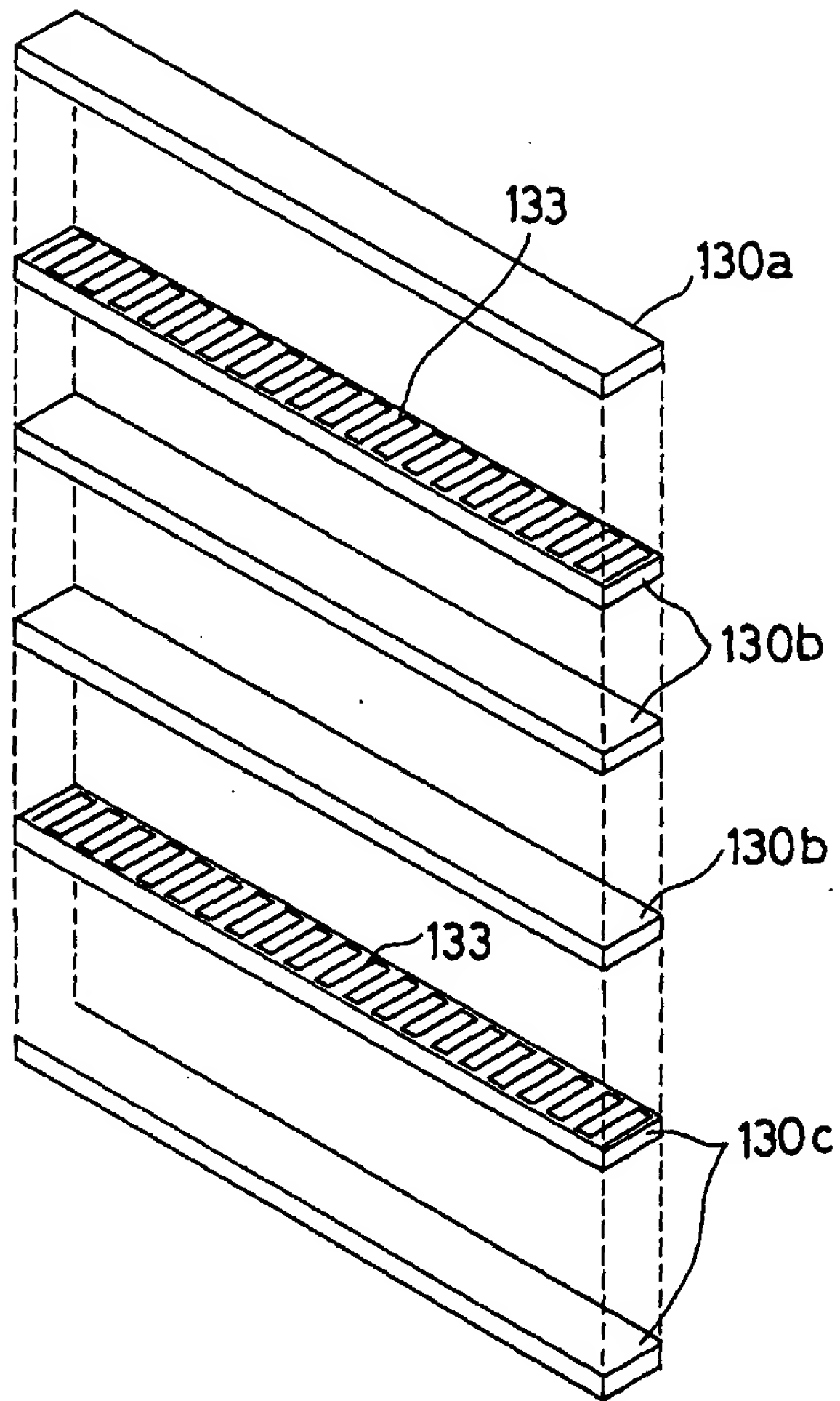


【図 3 7】

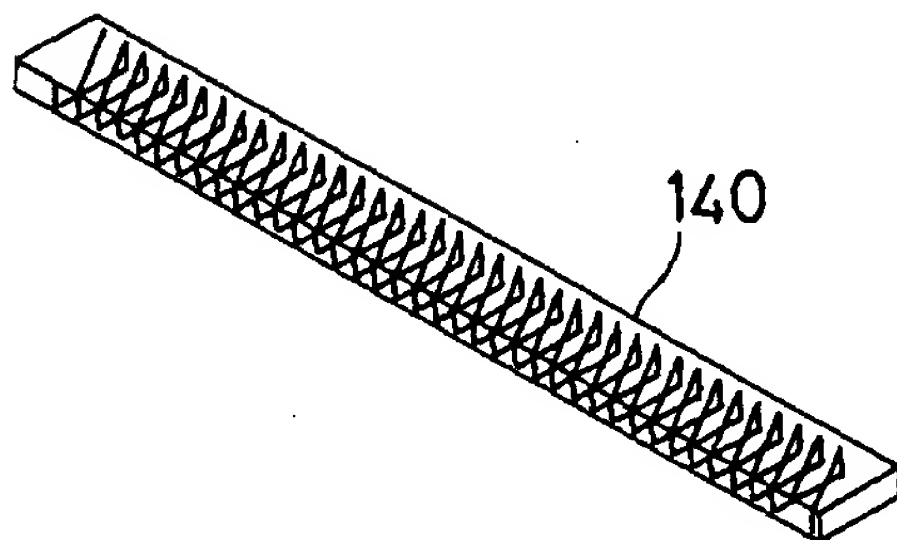




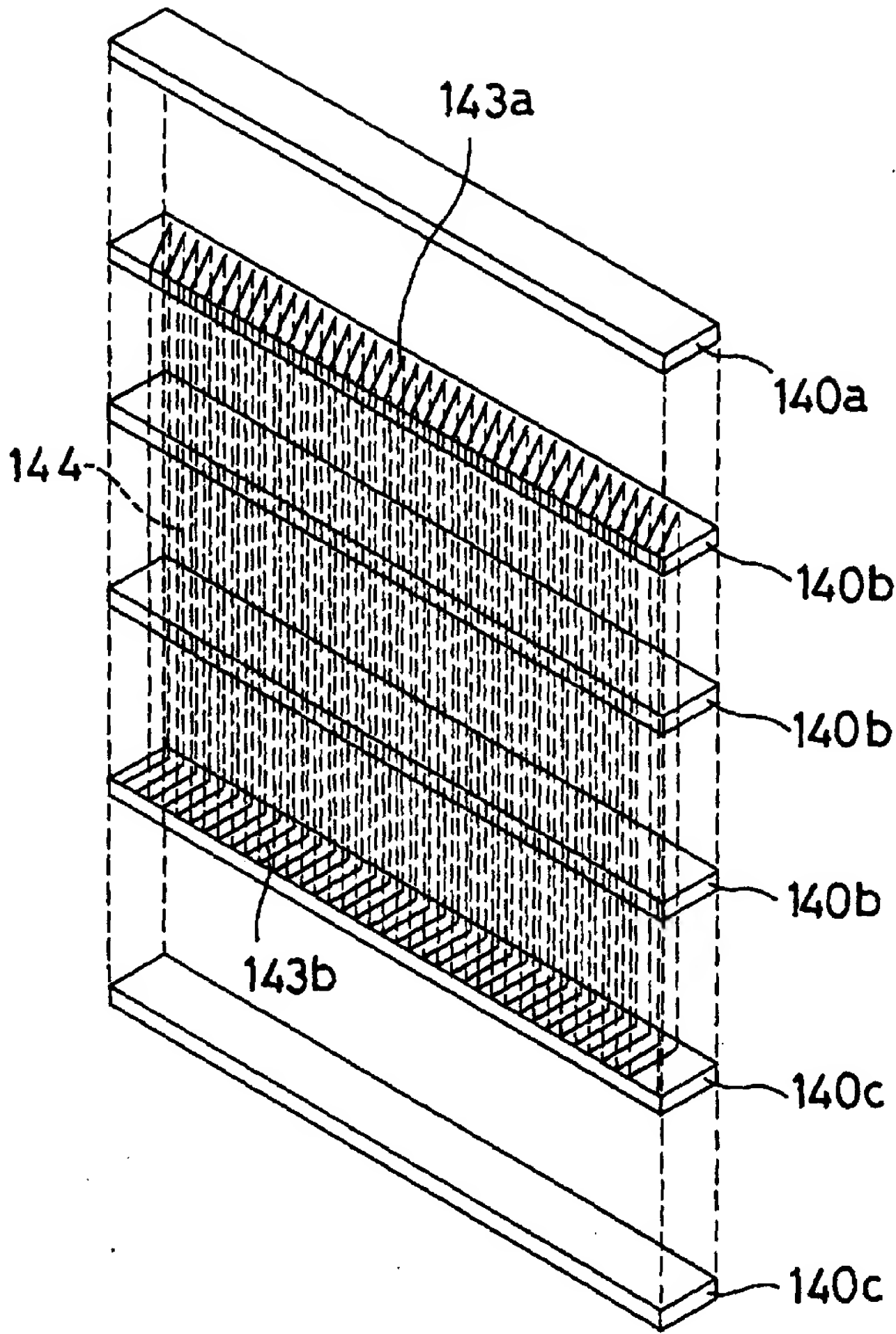
【図 4 0】



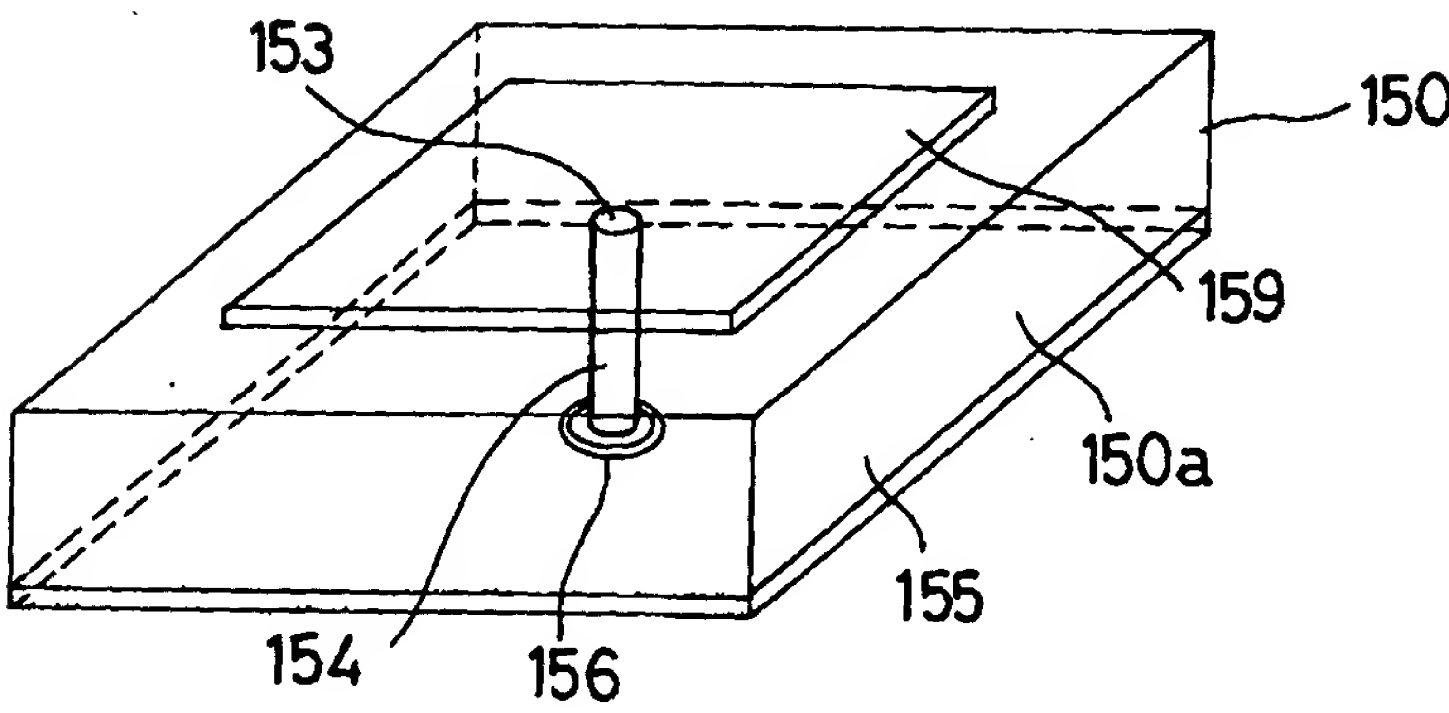
【図 4 1】



【図 4 2】

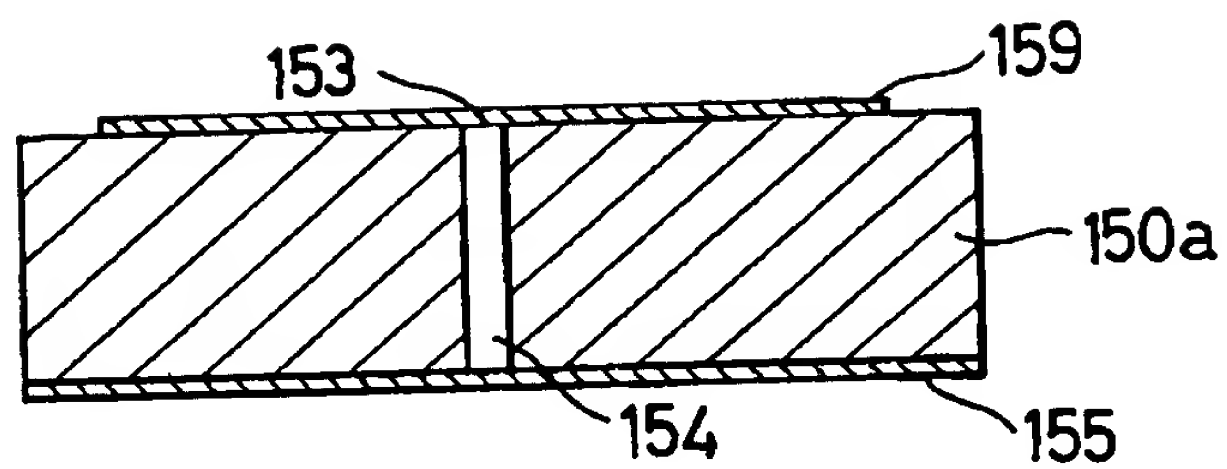


【図 4 3】

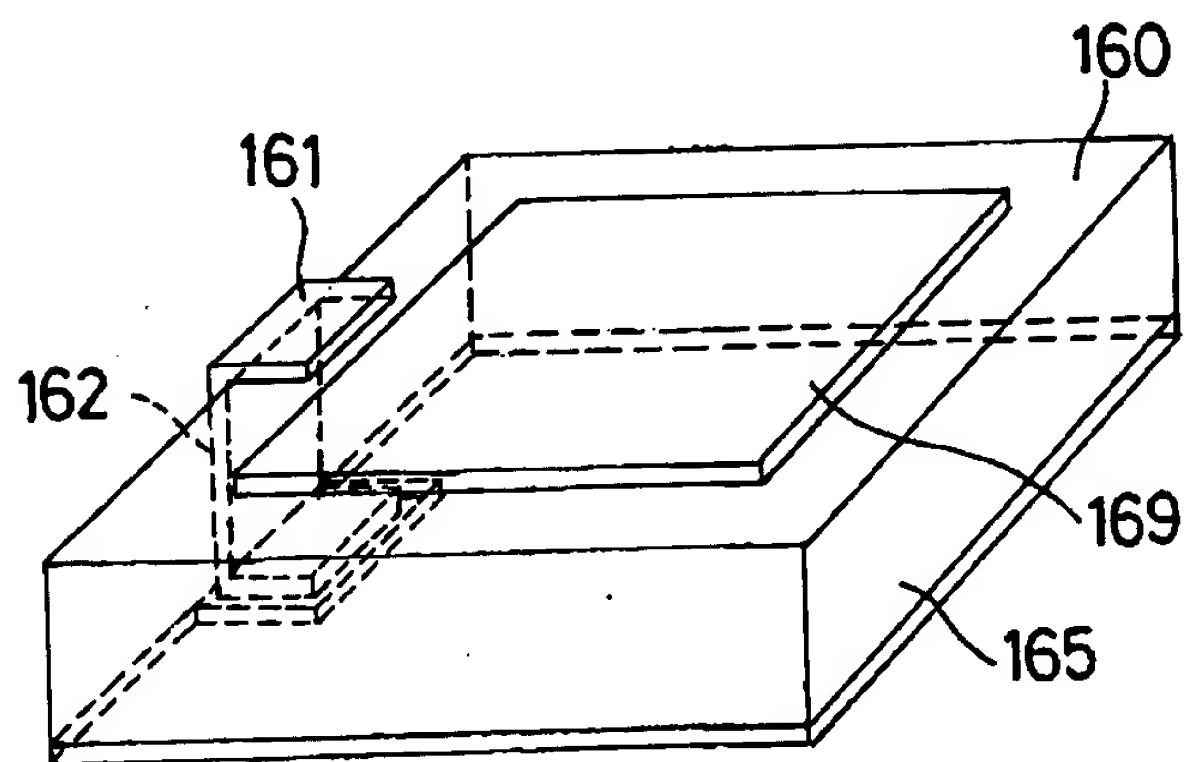




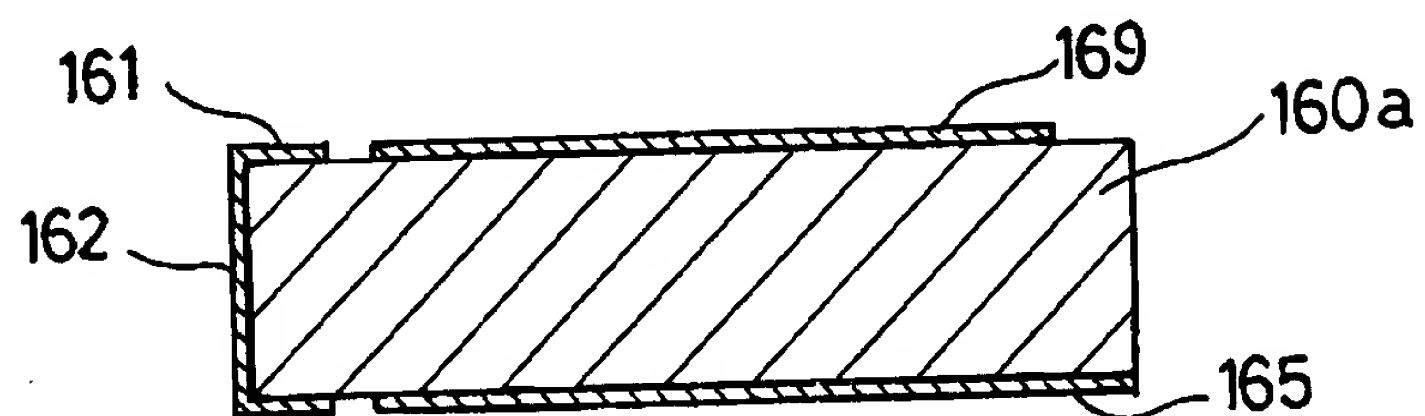
【図 4 4】



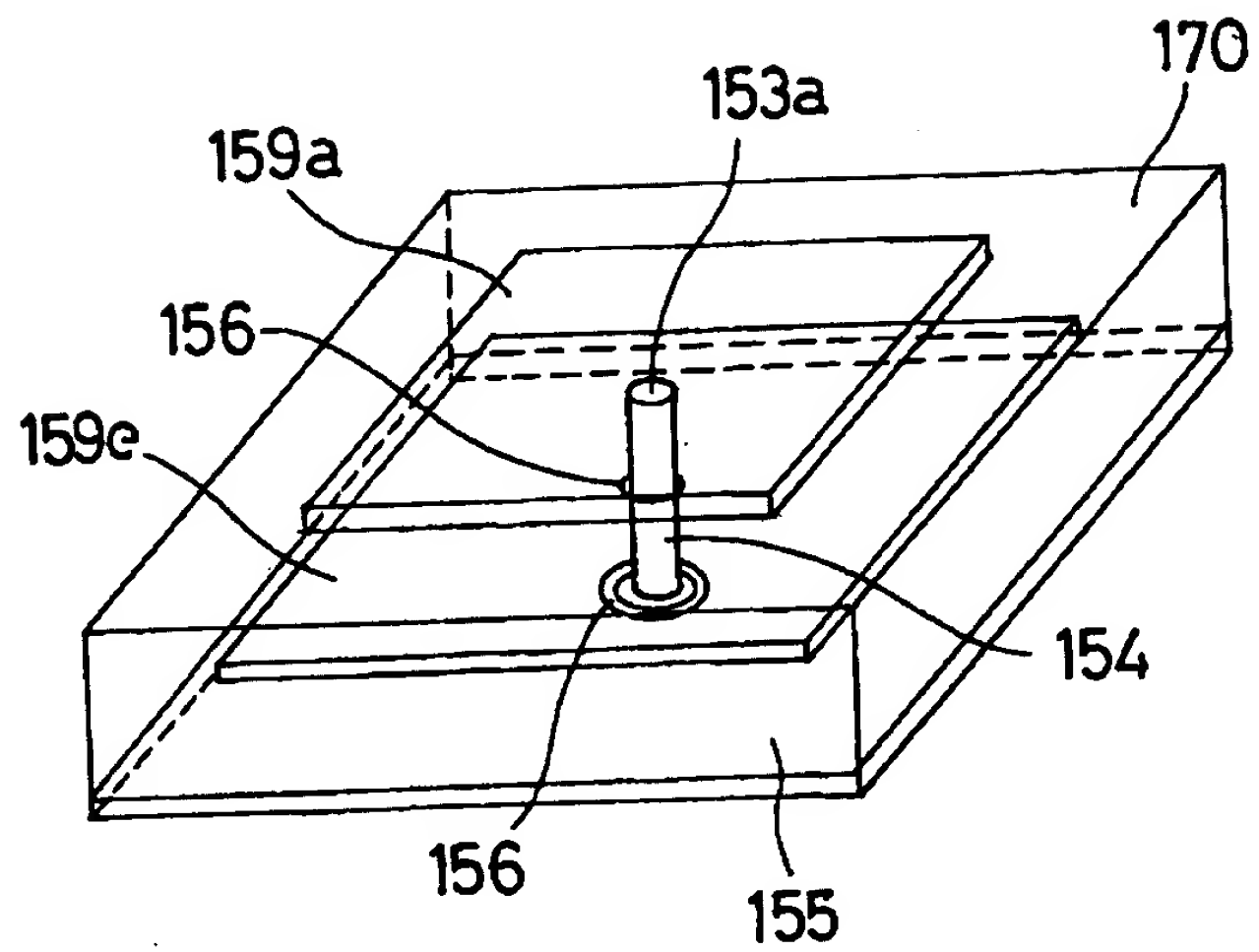
【図 4 5】



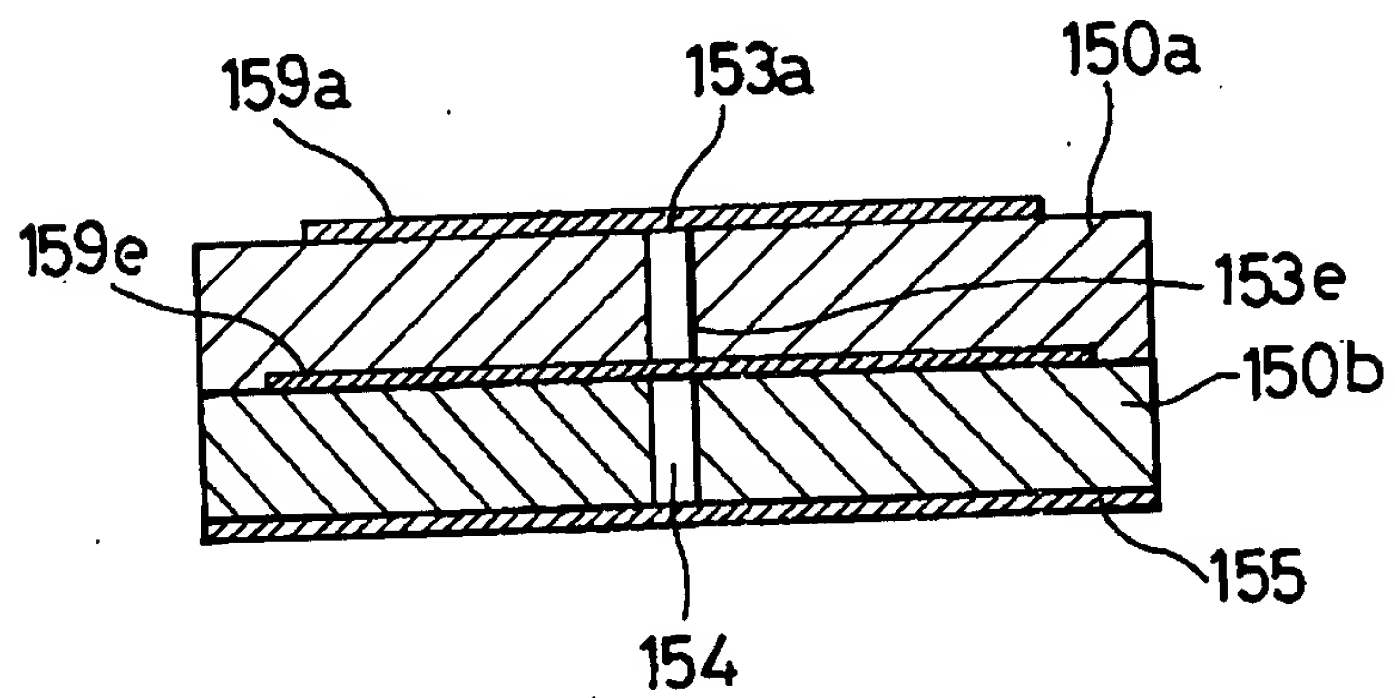
【図 4 6】



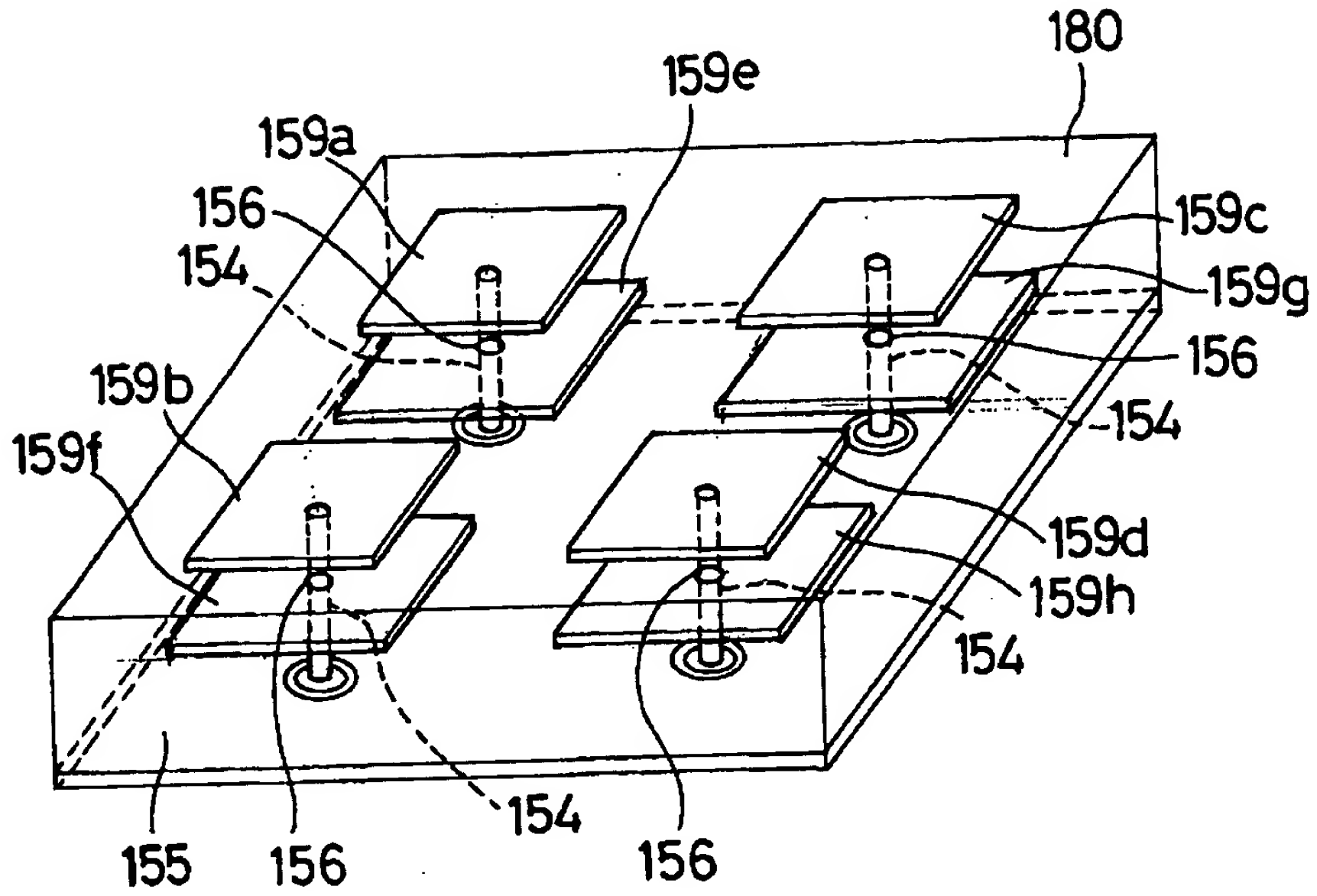
【図 4 7】



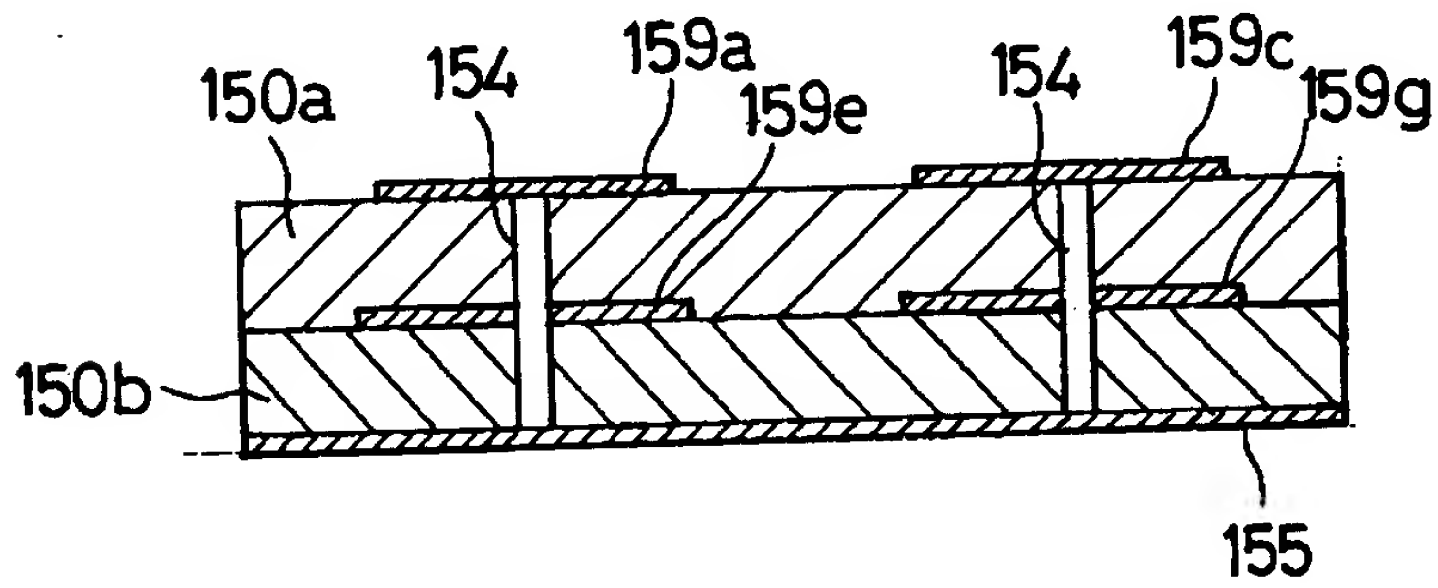
【図 4 8】



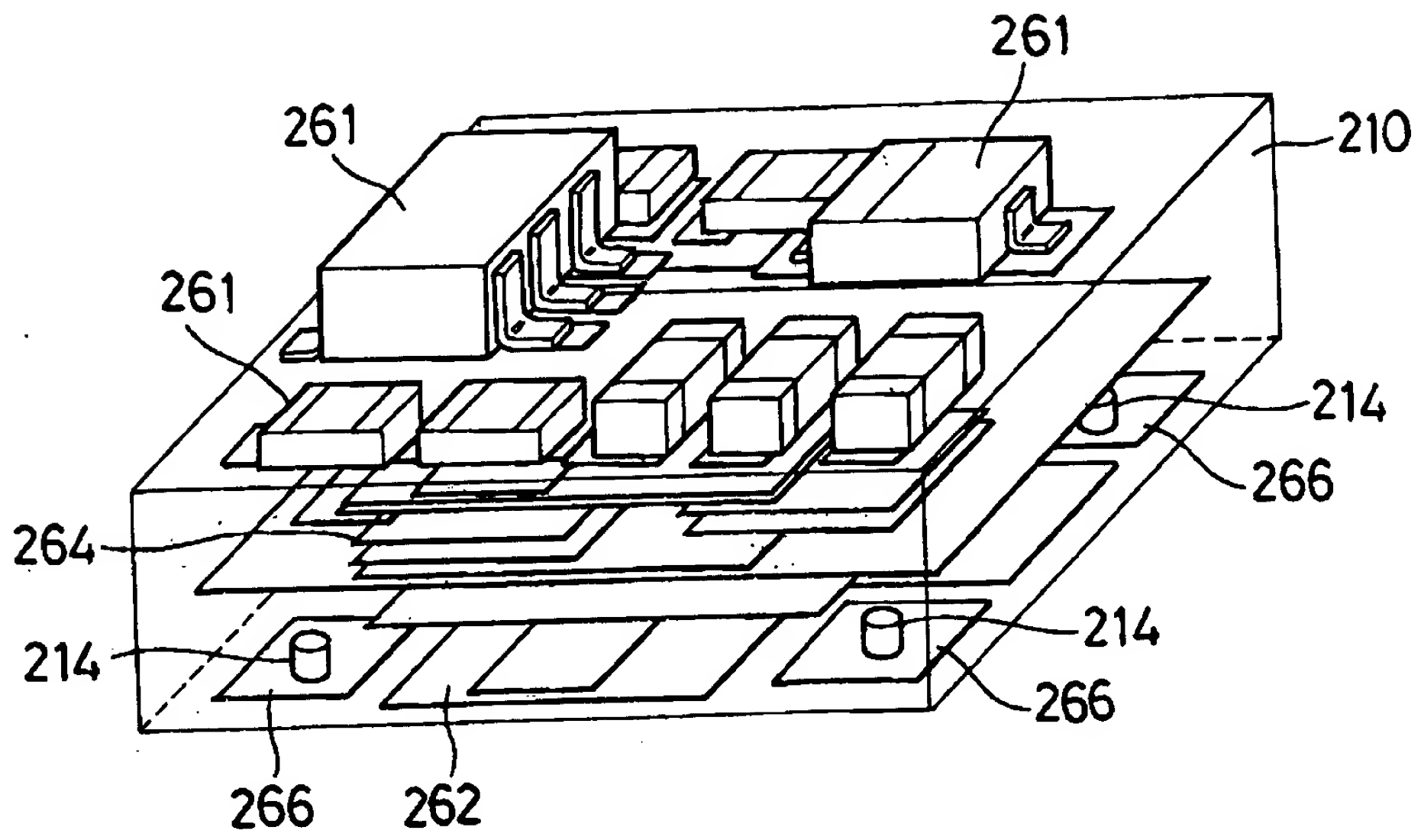
【図 4 9】



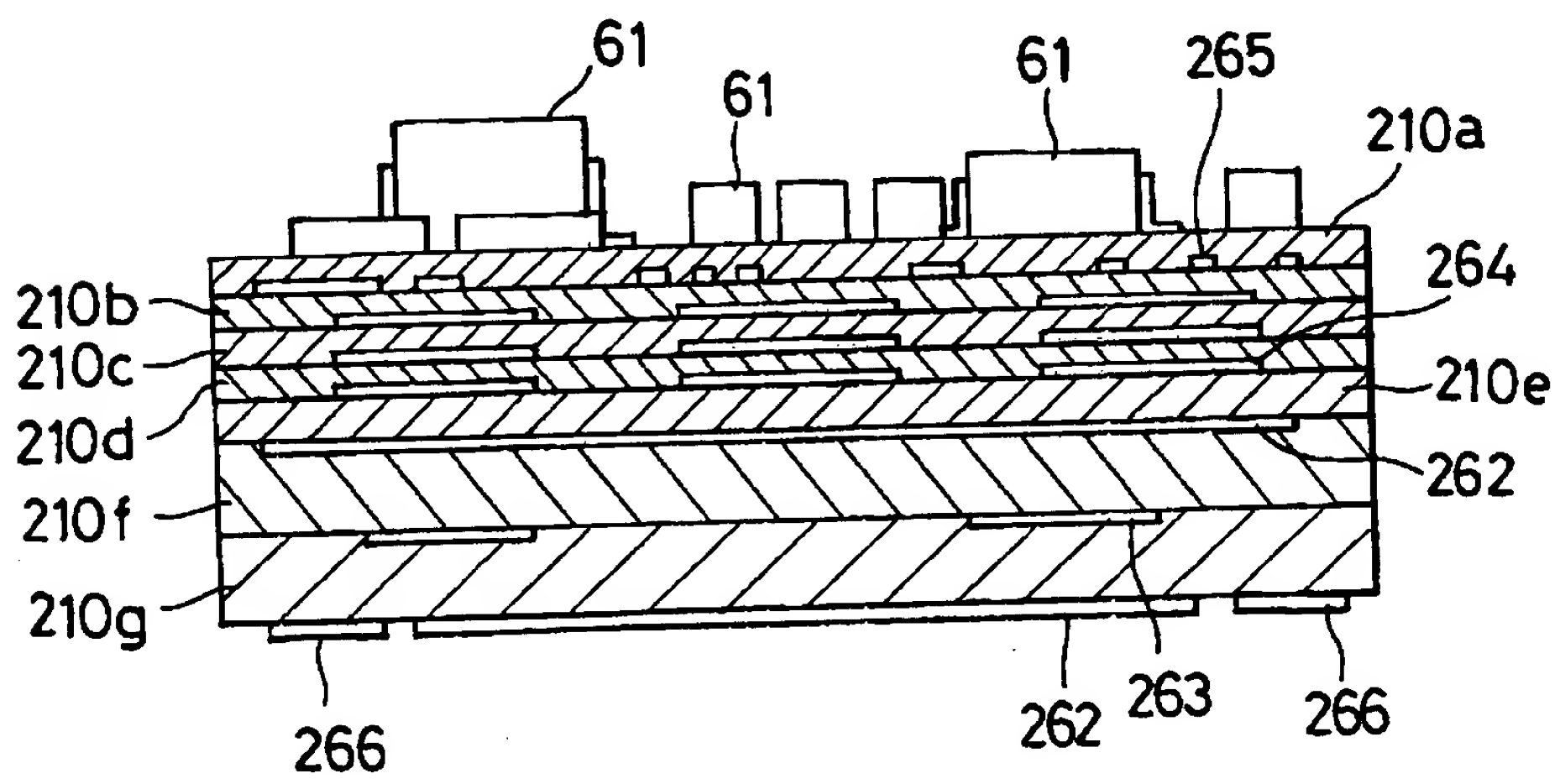
【図 5 0】



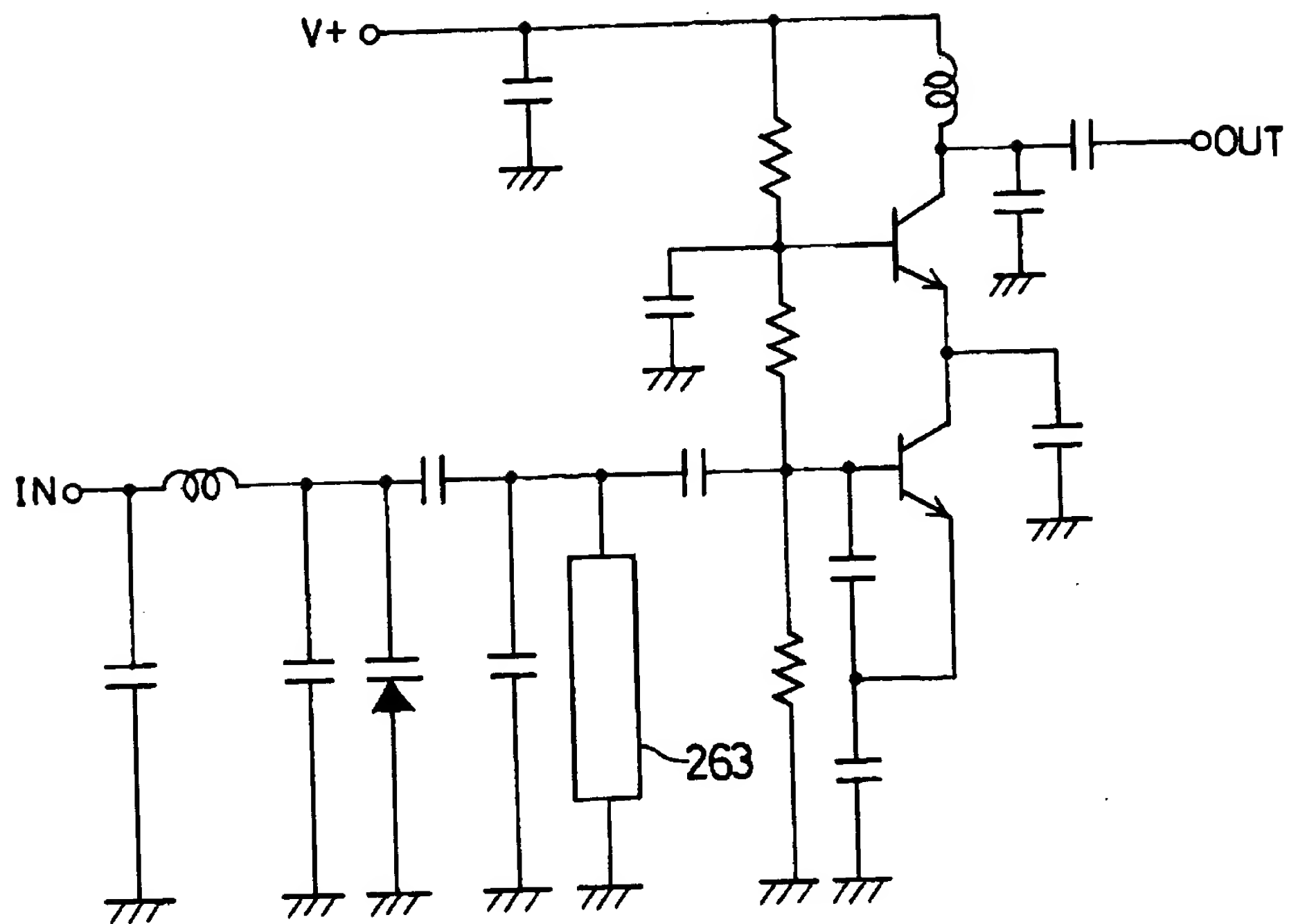
【図 5 1】



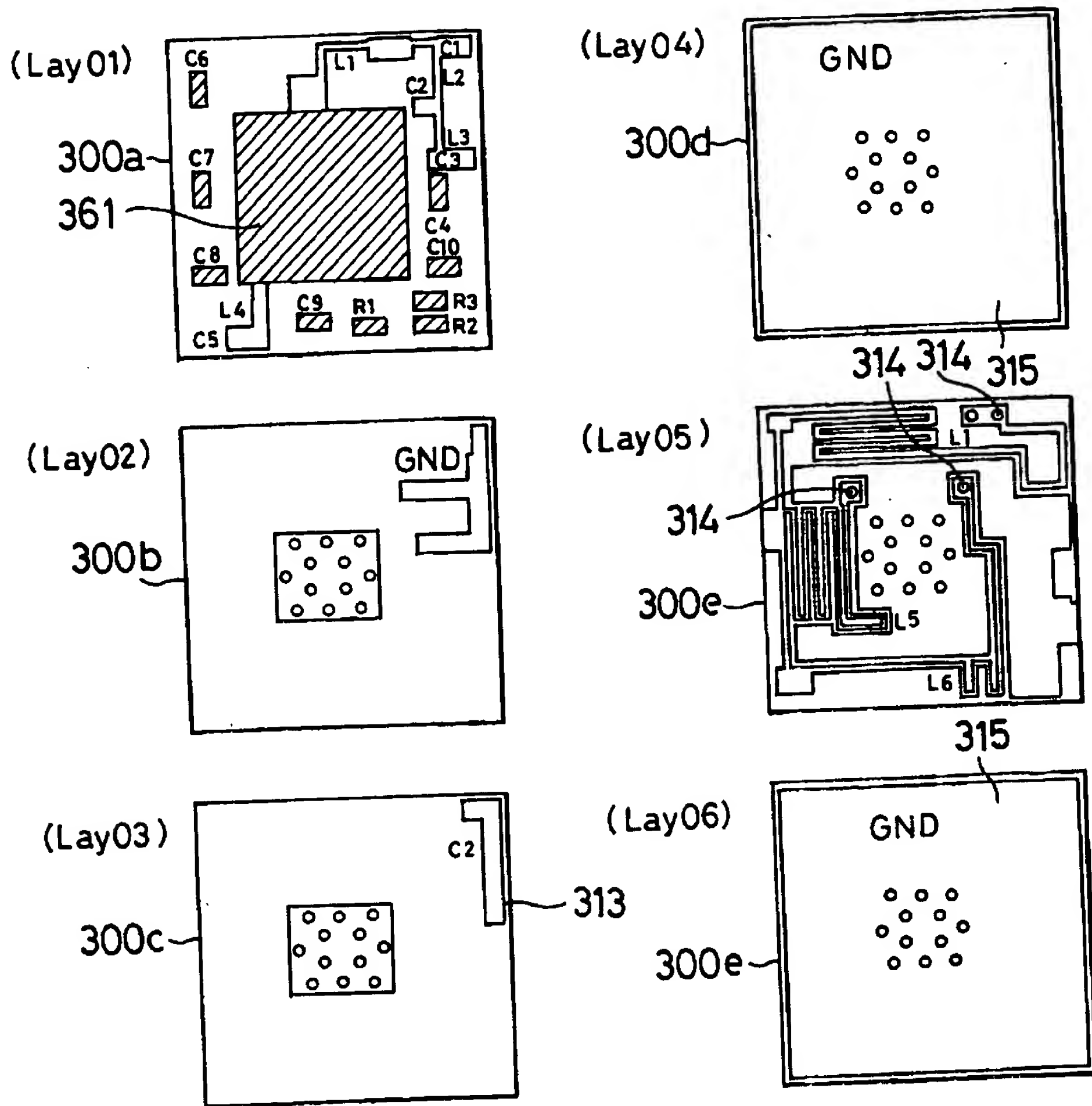
【図 5 2】



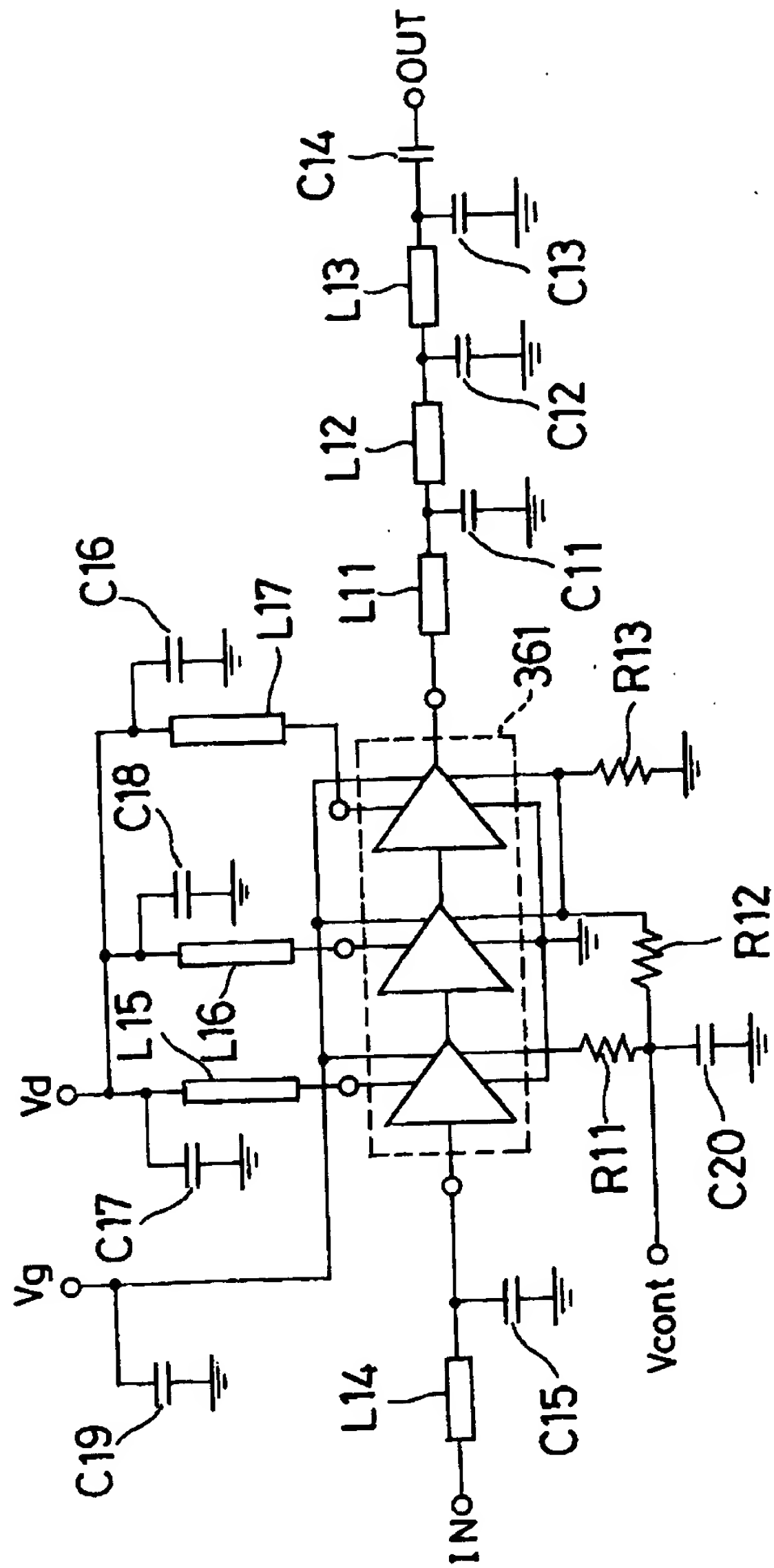
【図 5 3】



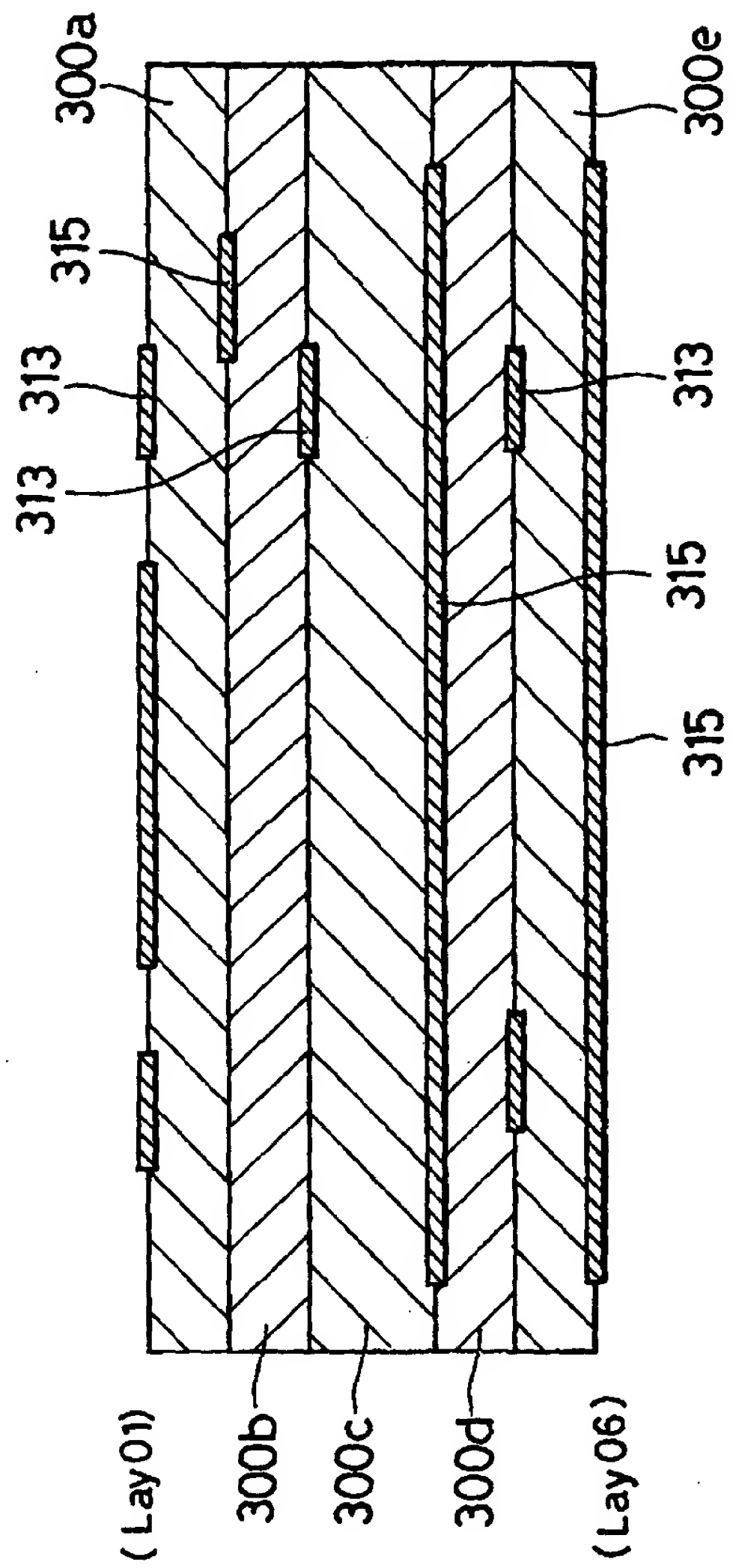
【図 54】



【図 55】

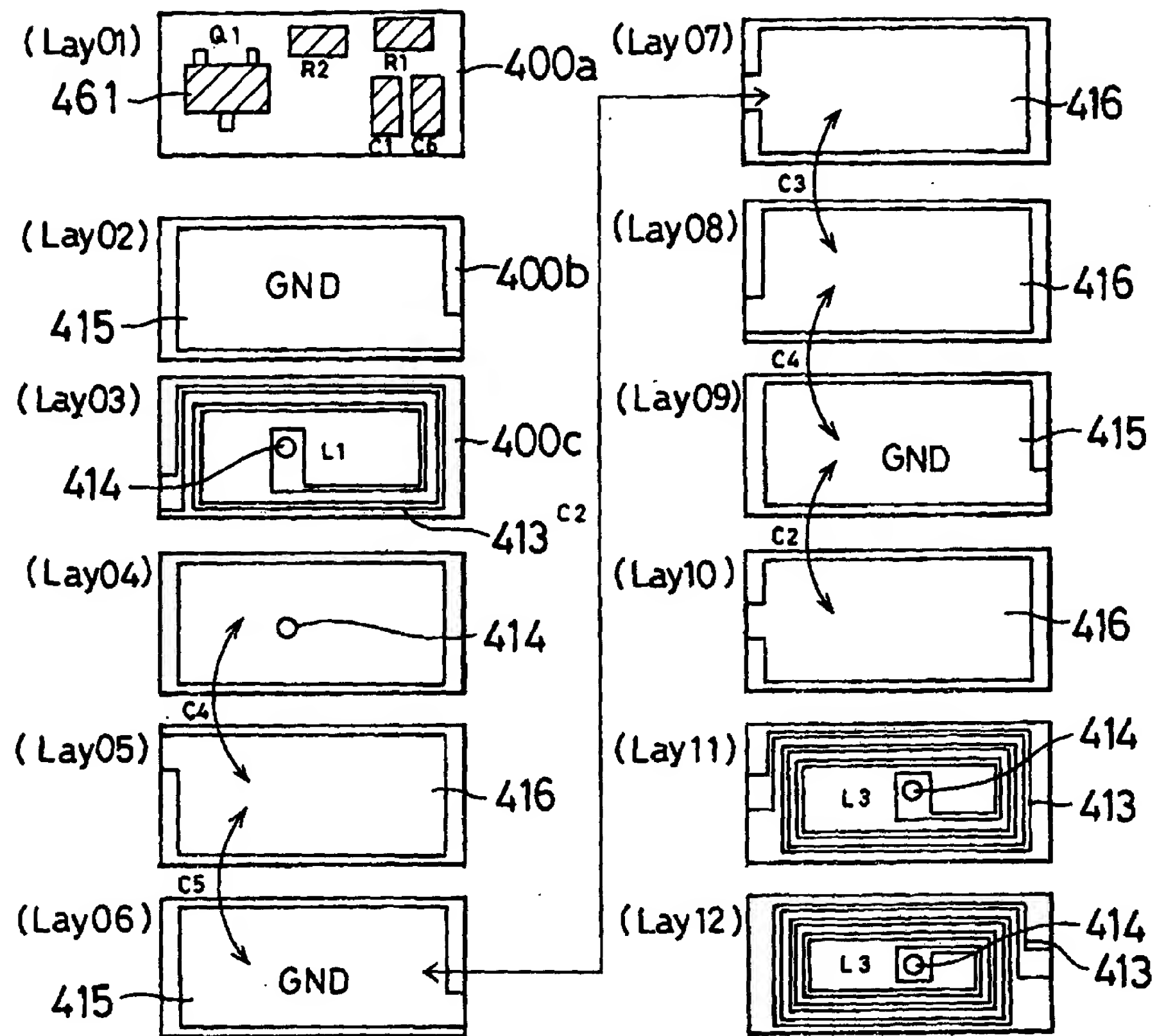


【図 5 6】

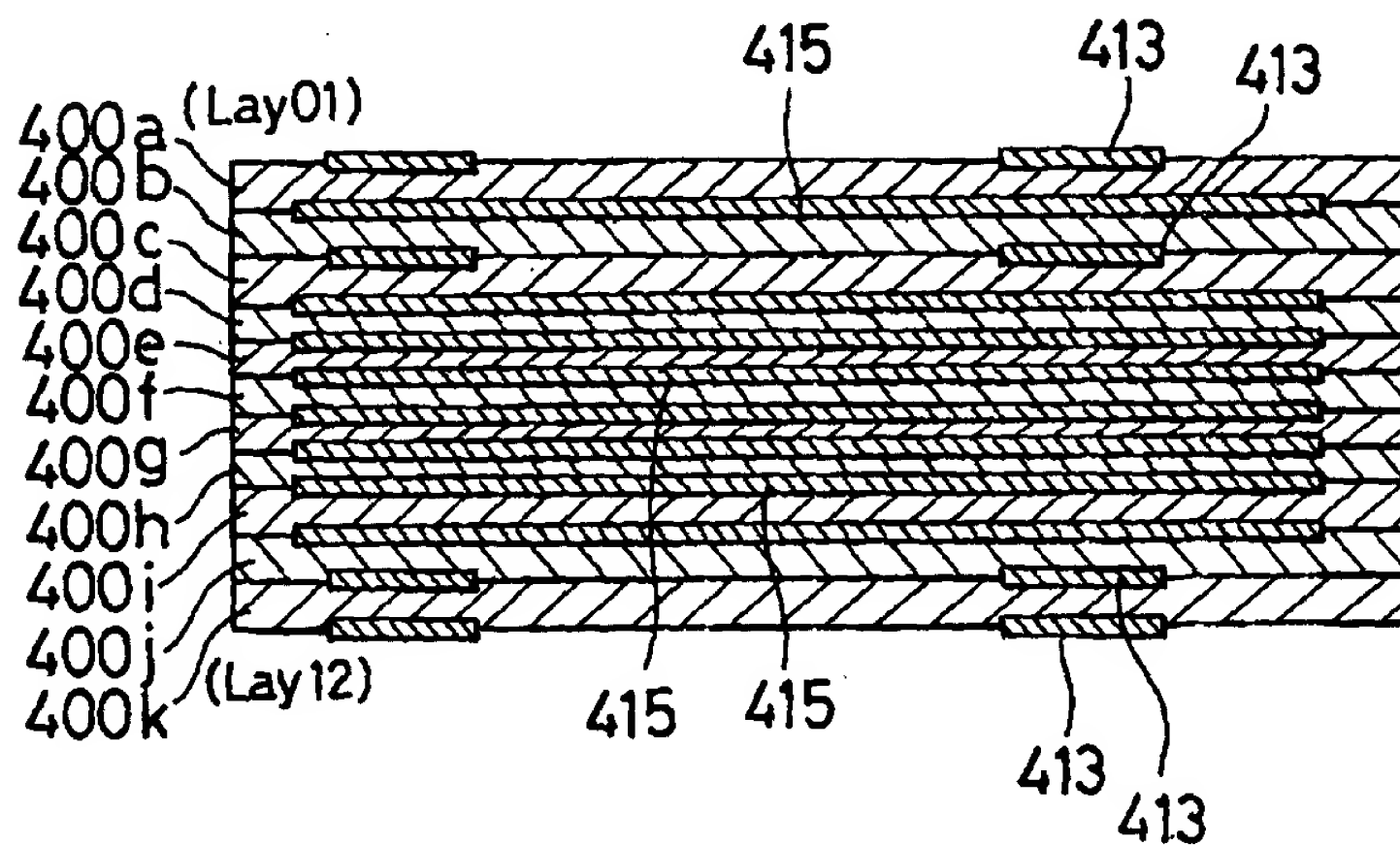




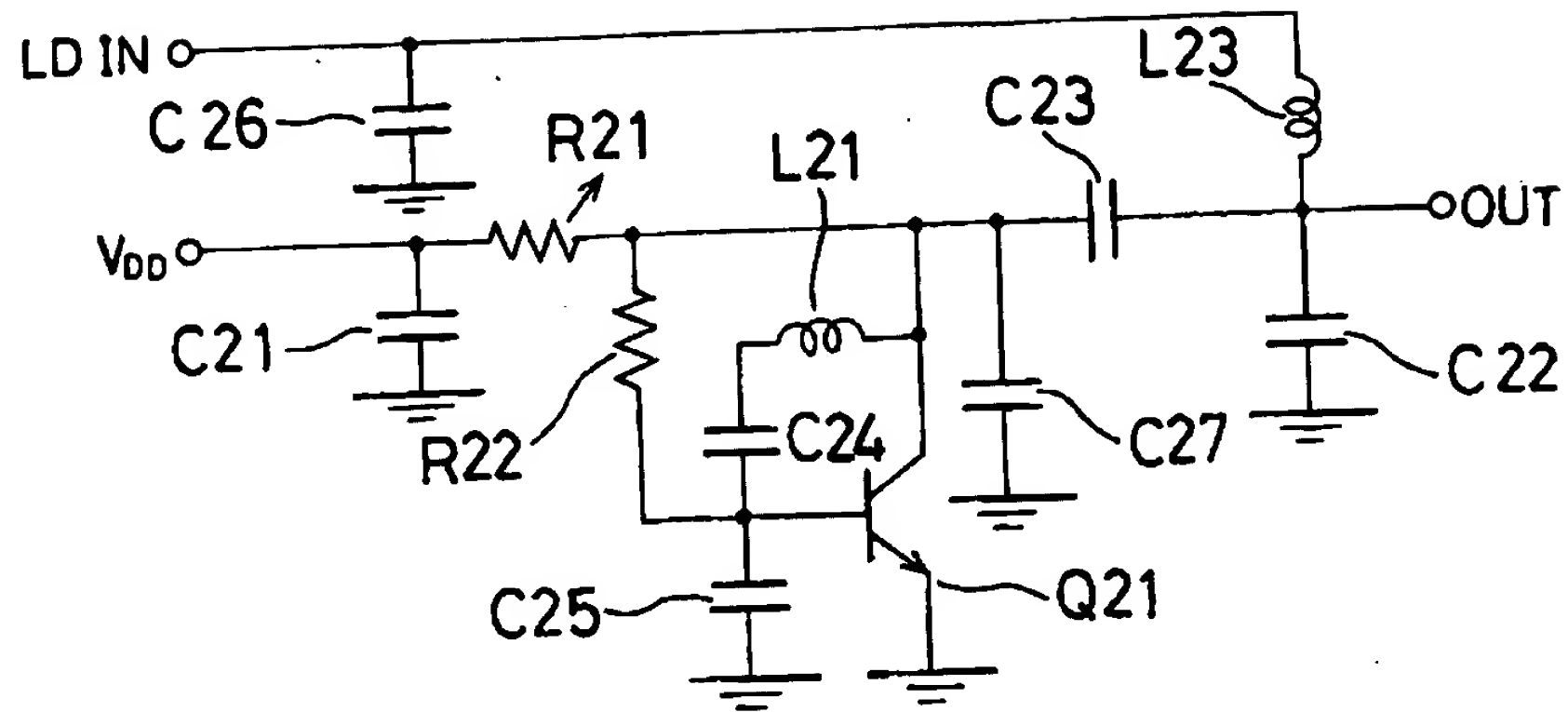
【図 5 7】



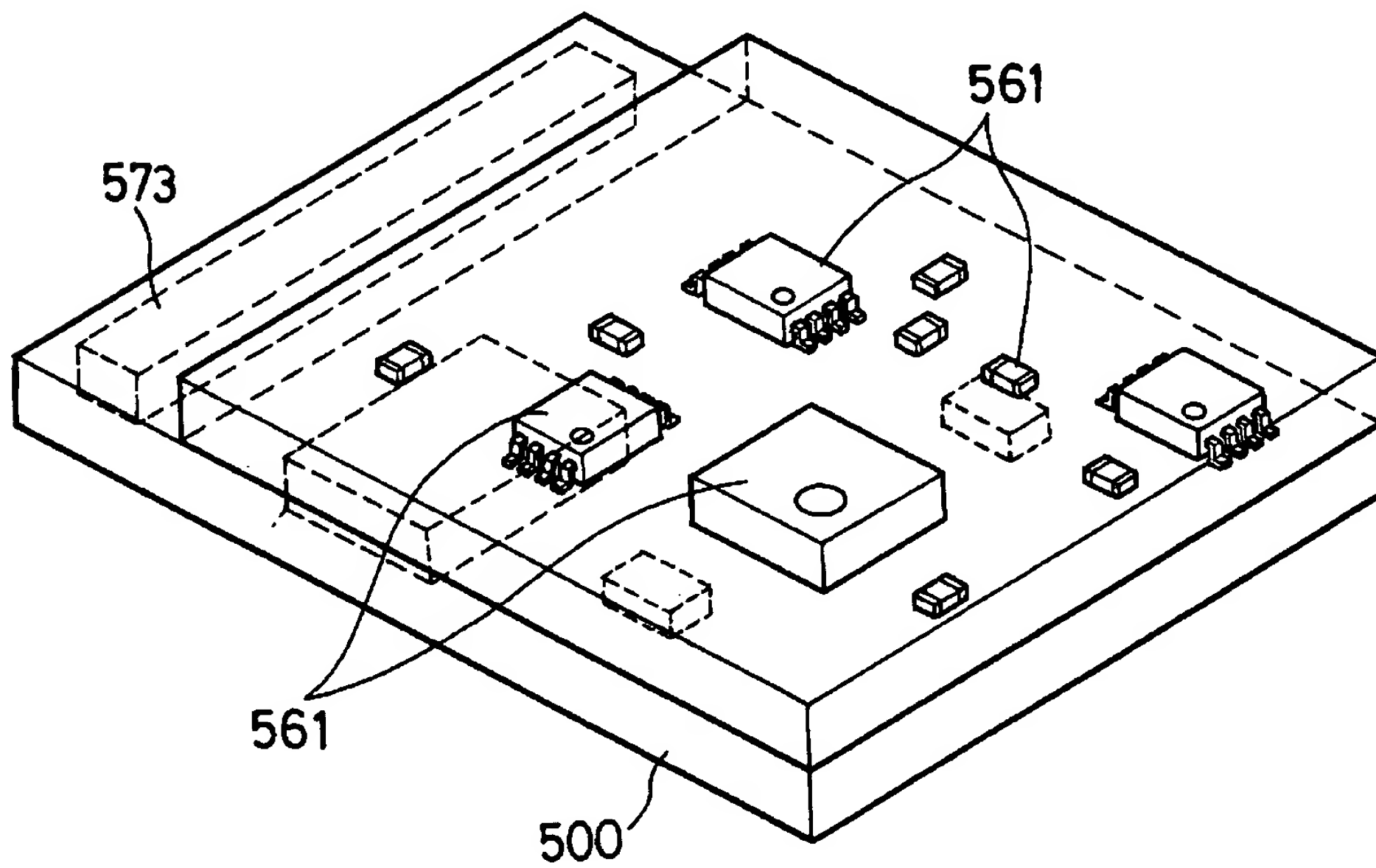
【図 5 8】



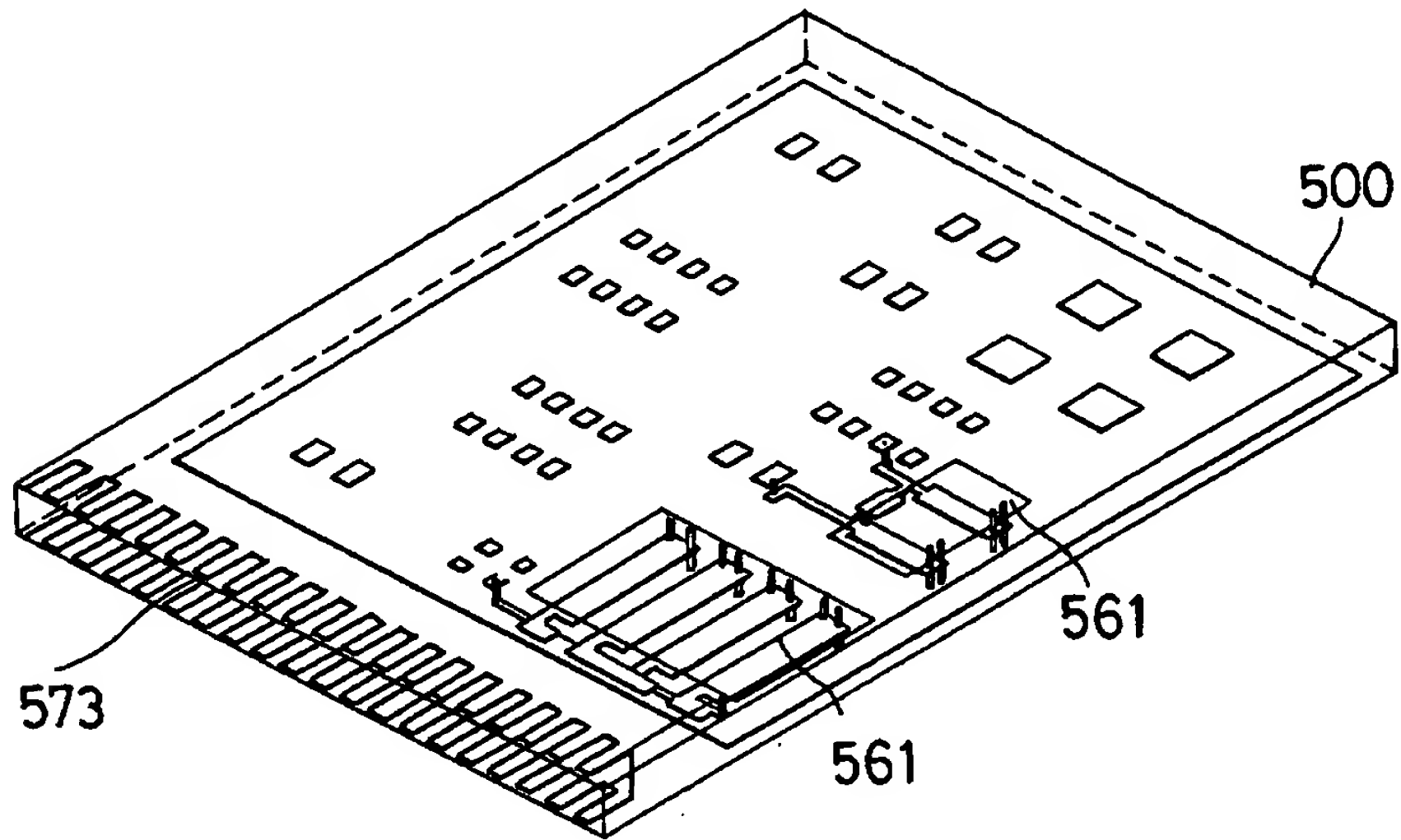
【図 59】



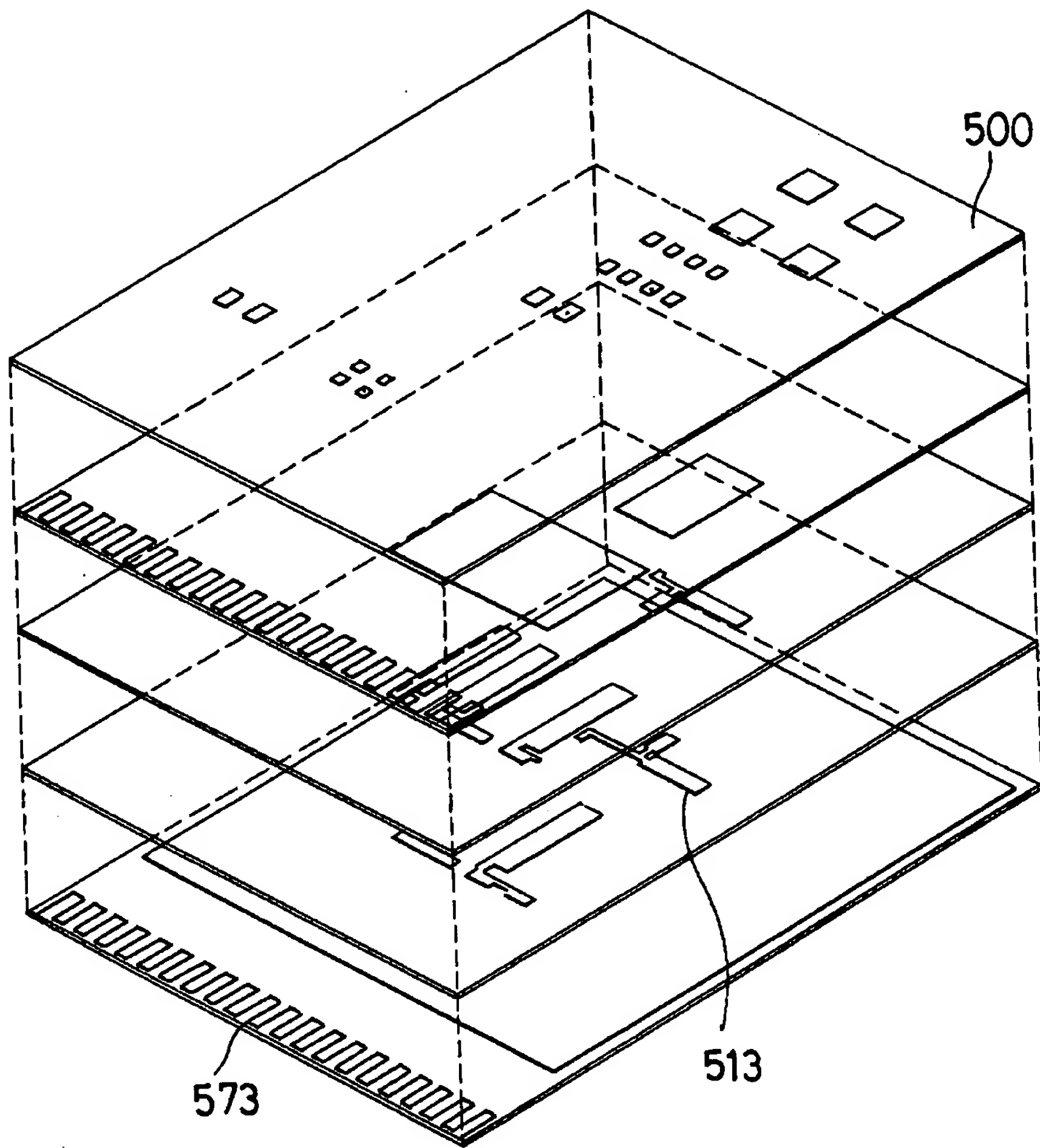
【図 60】



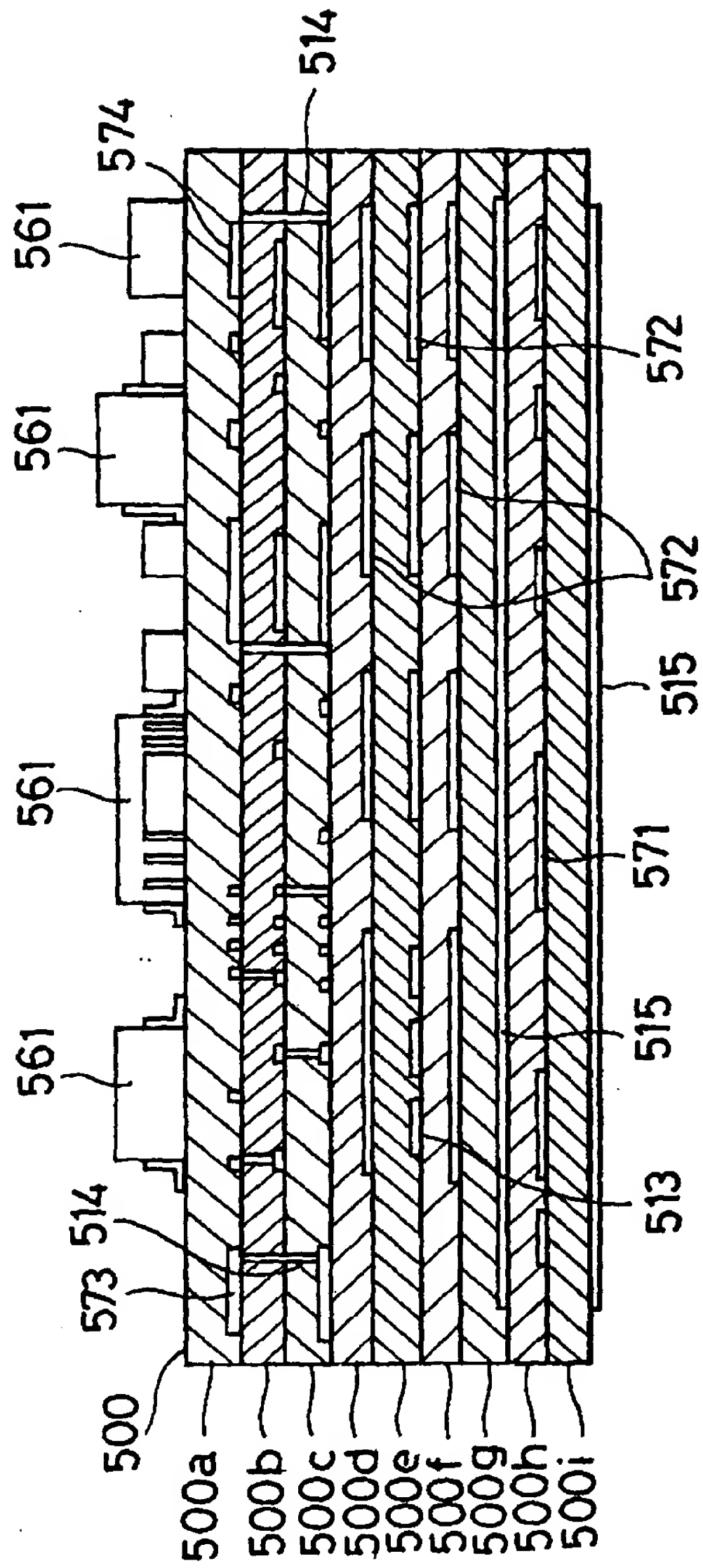
【図 6 1】



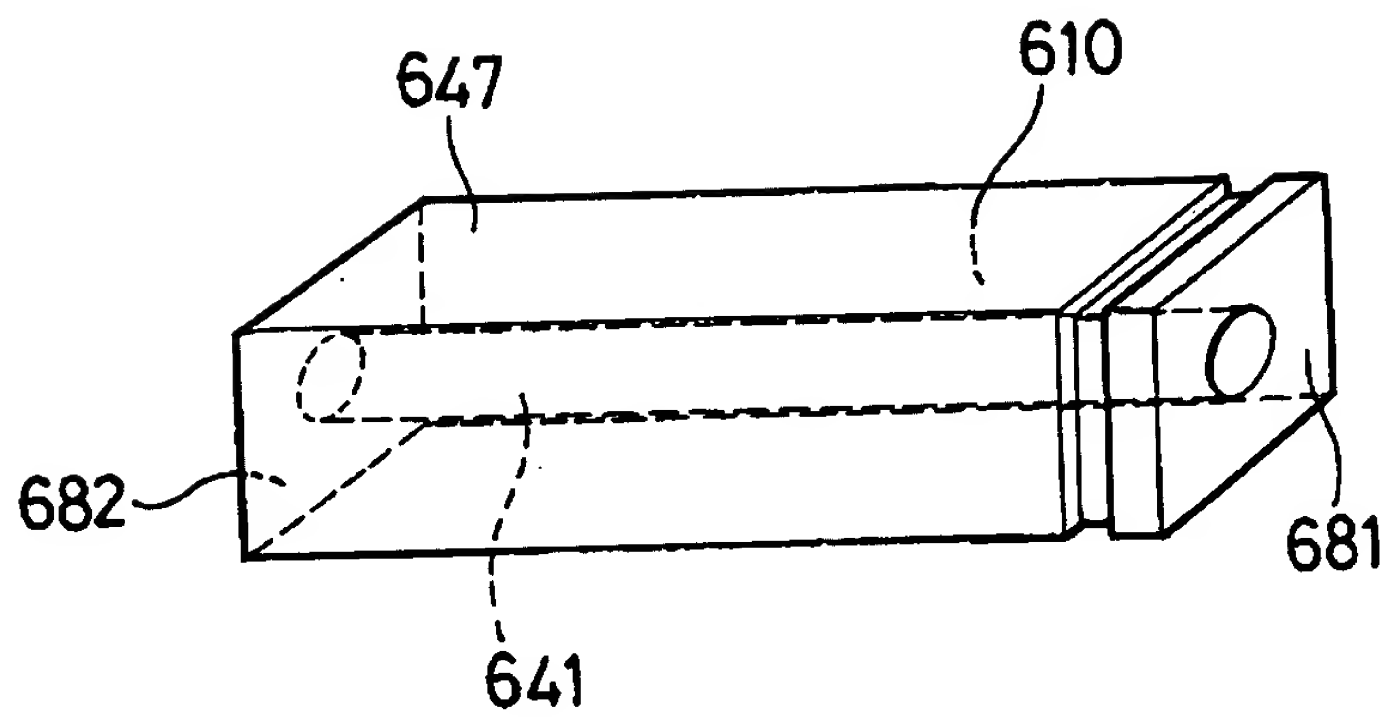
【図 6 2】



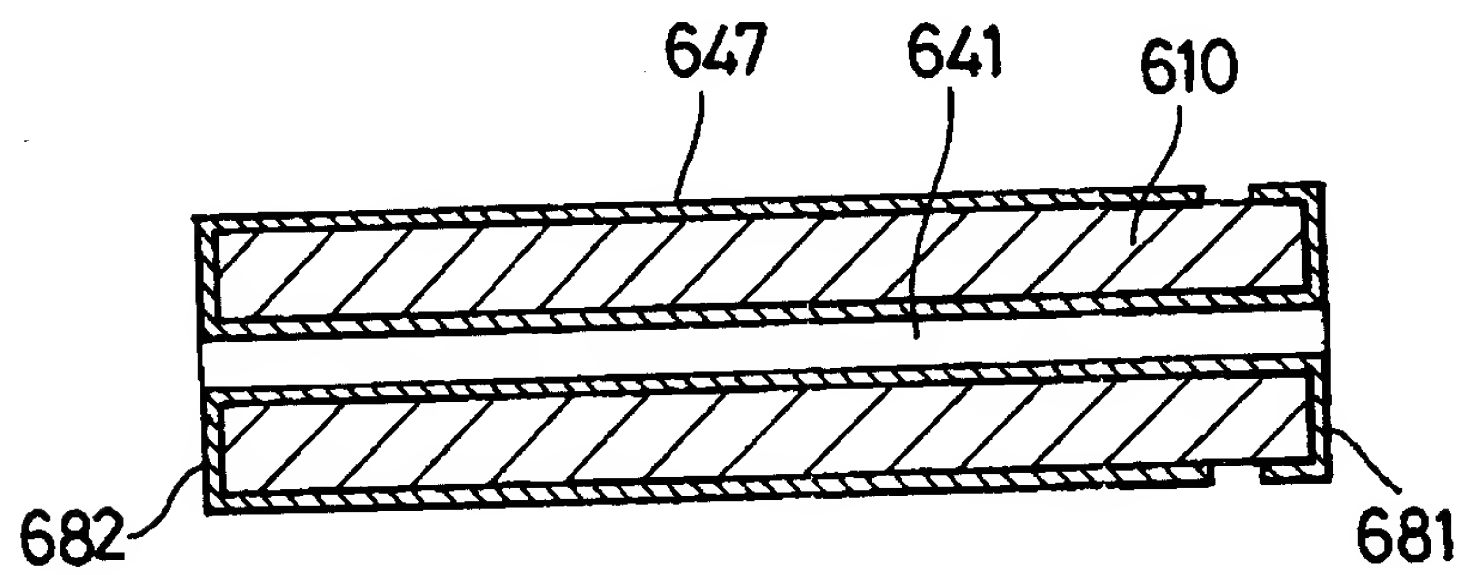
【図 63】



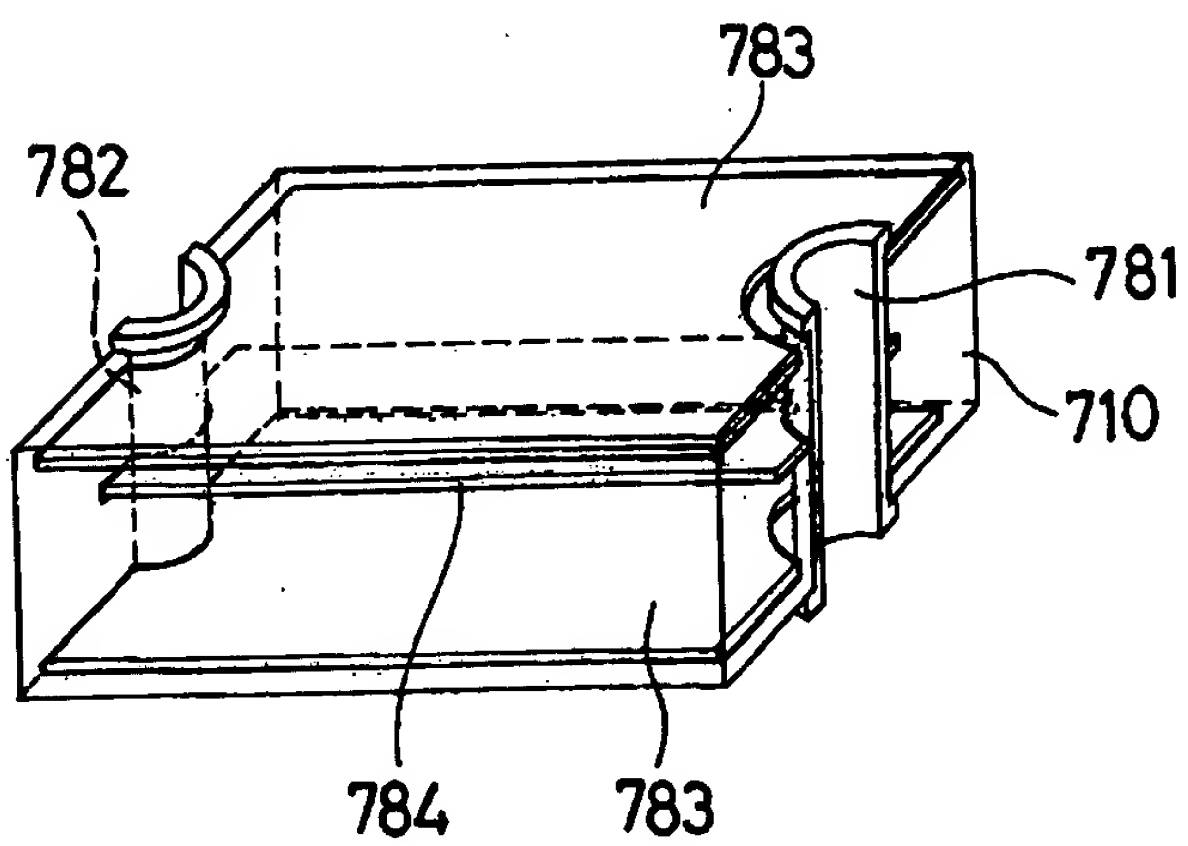
【図 6 4】



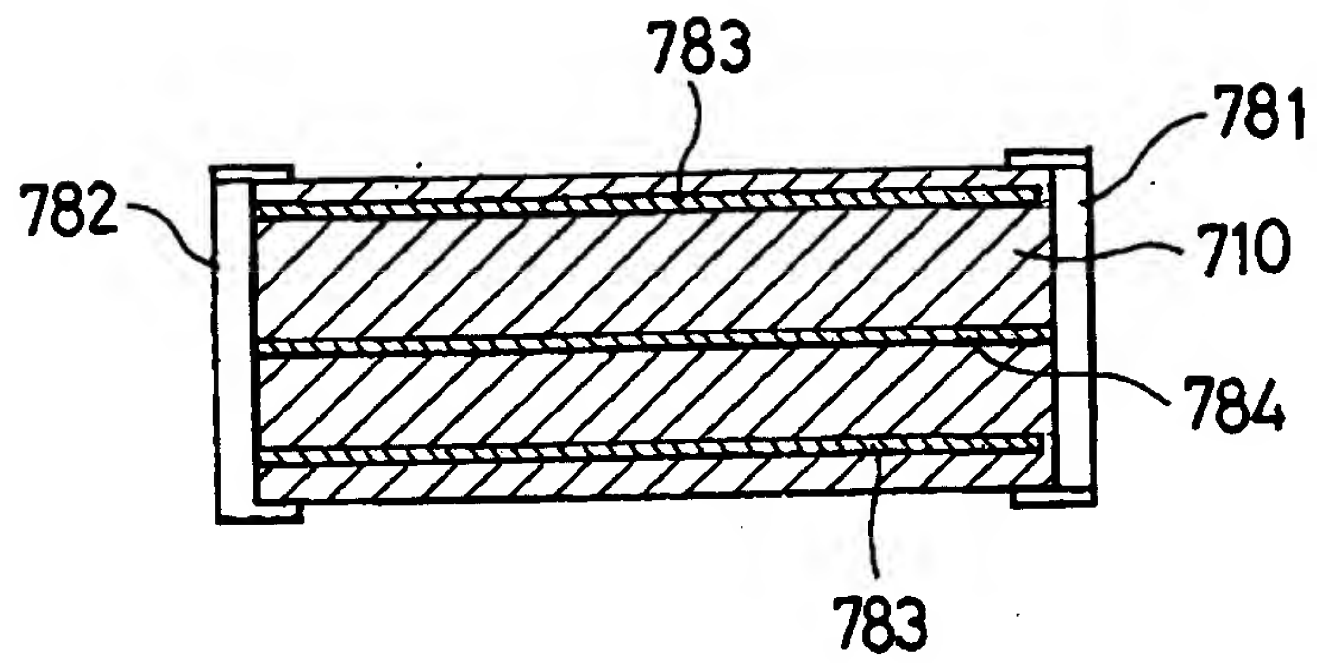
【図 6 5】



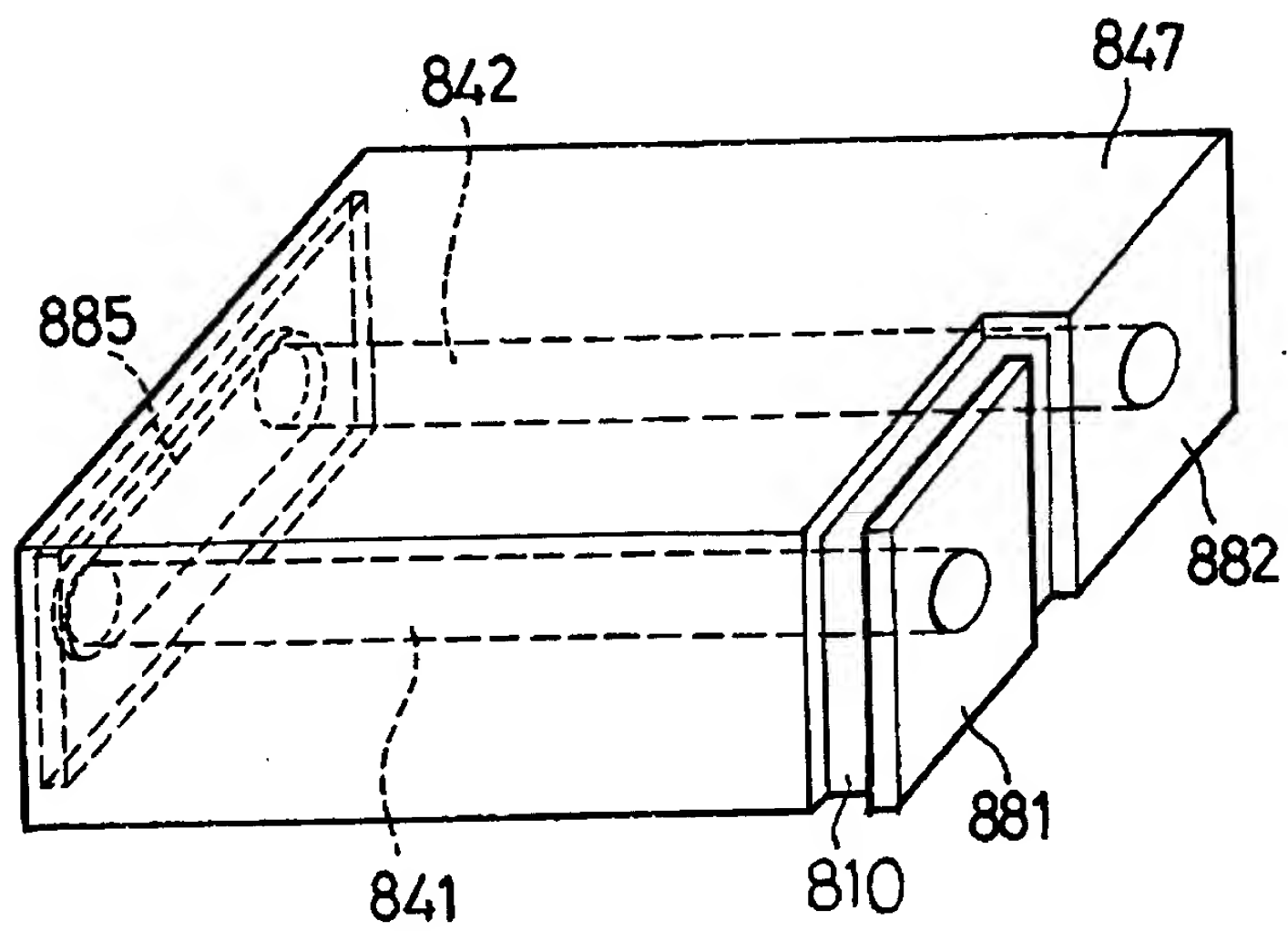
【図 6 6】



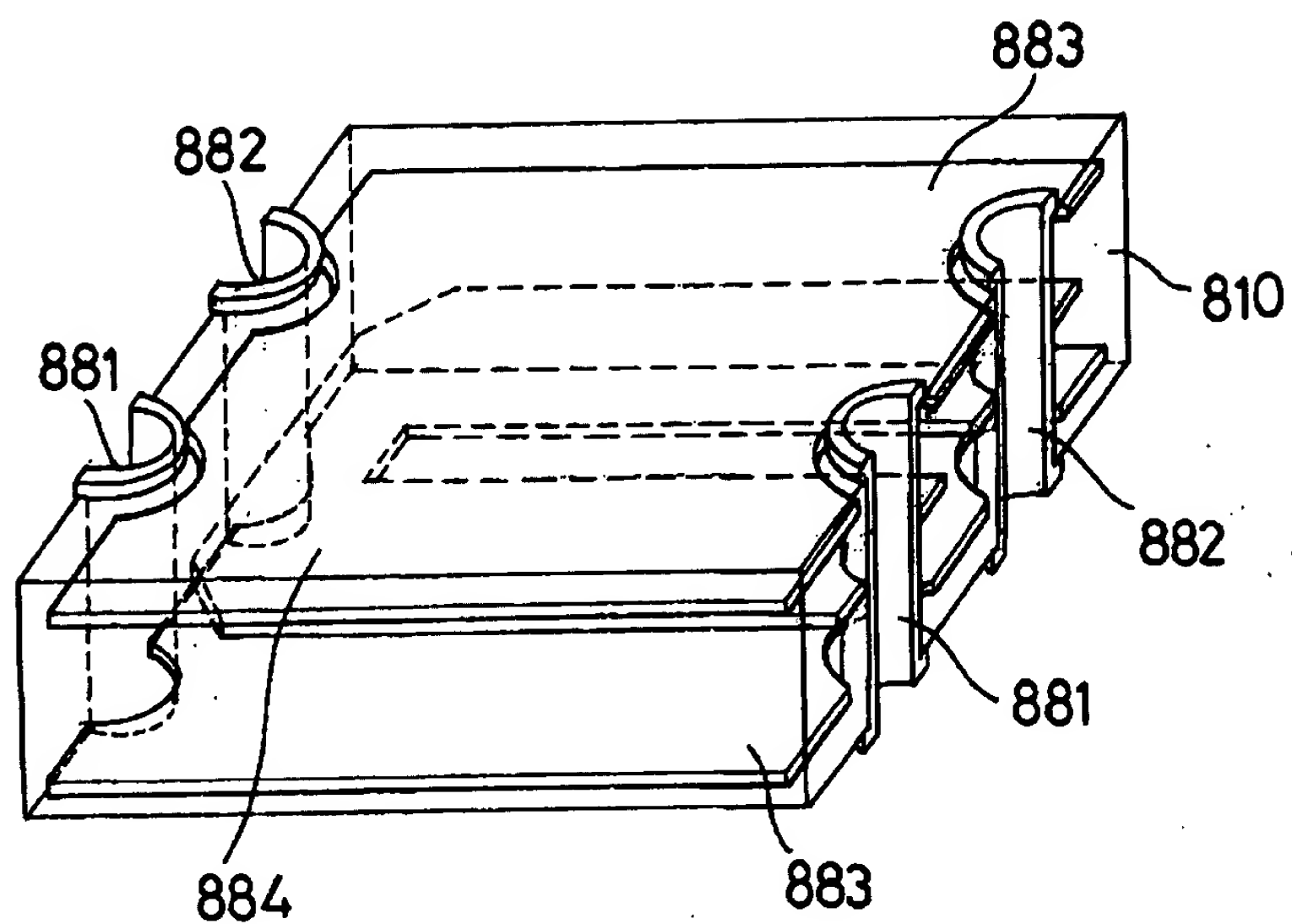
【図 6 7】



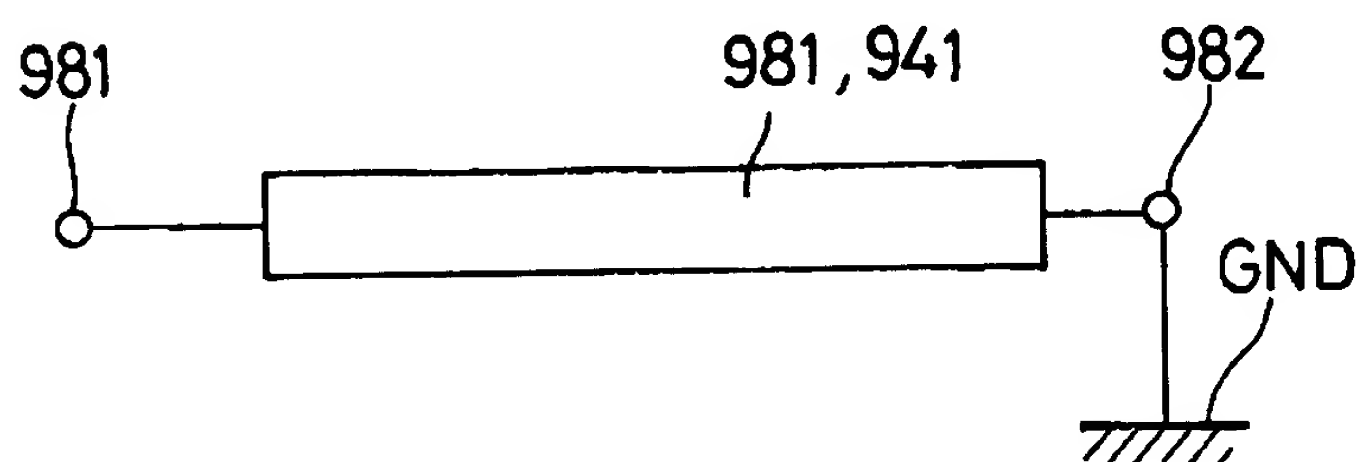
【図 6 8】



【図 6 9】

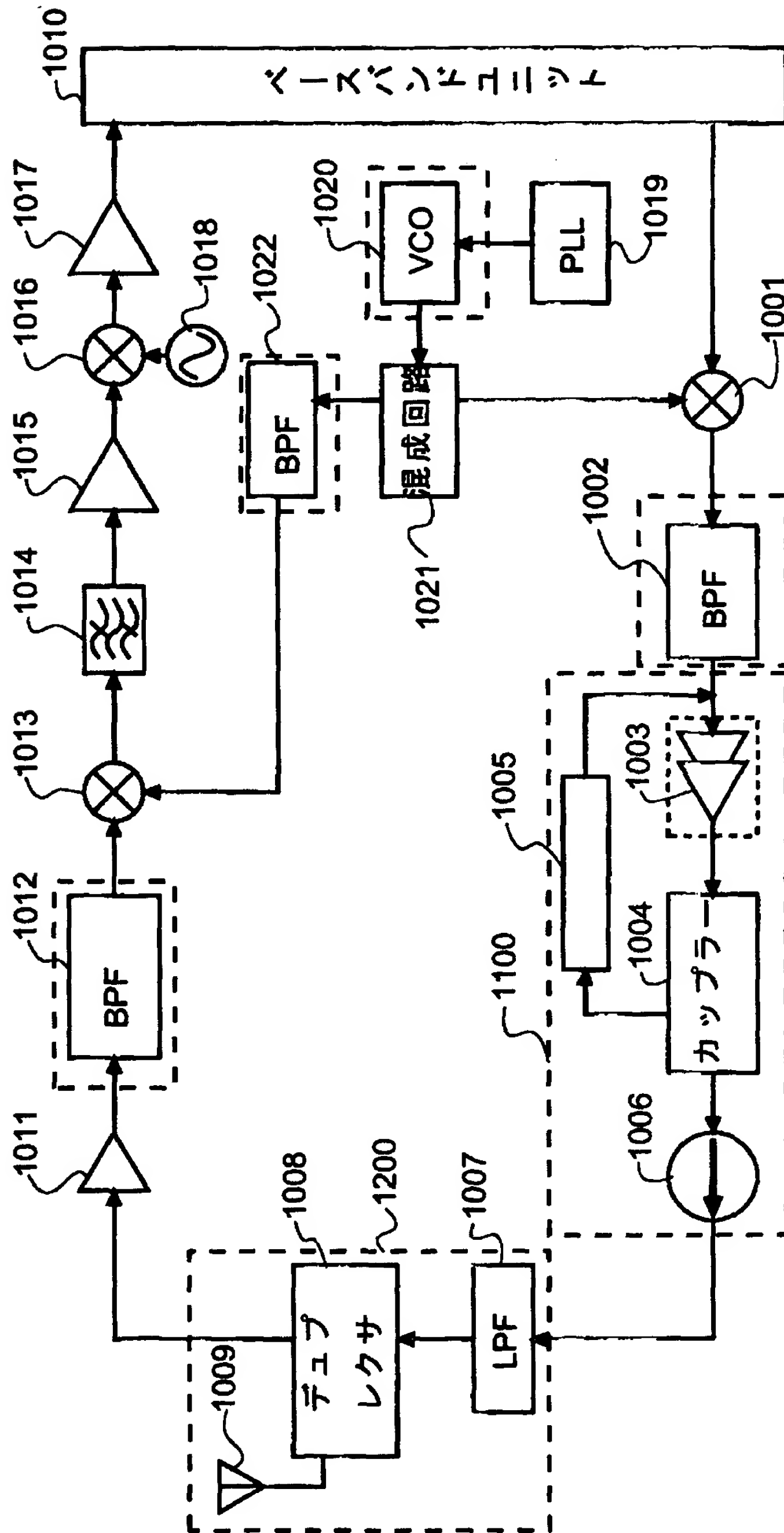


【図 7 0】

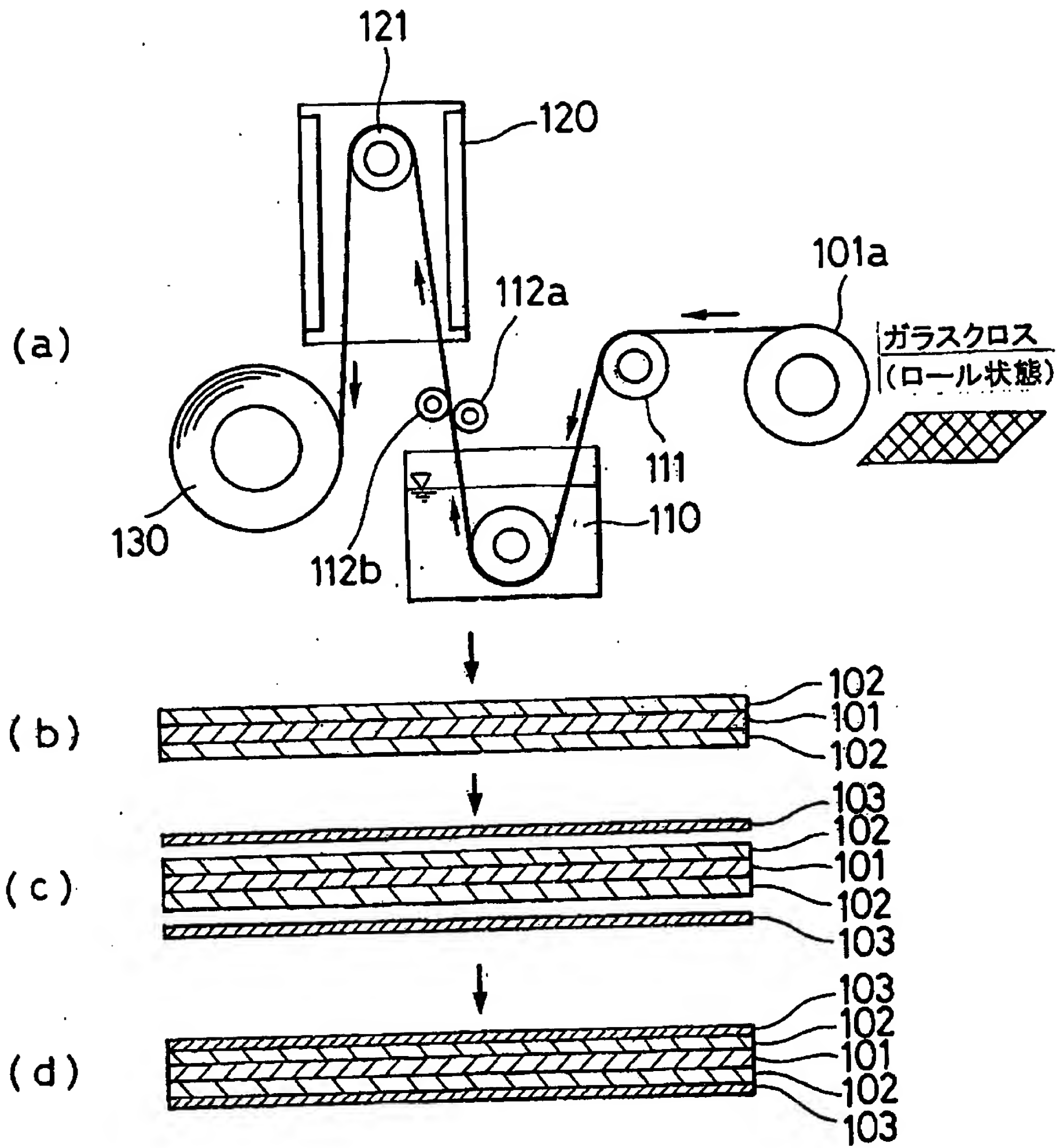




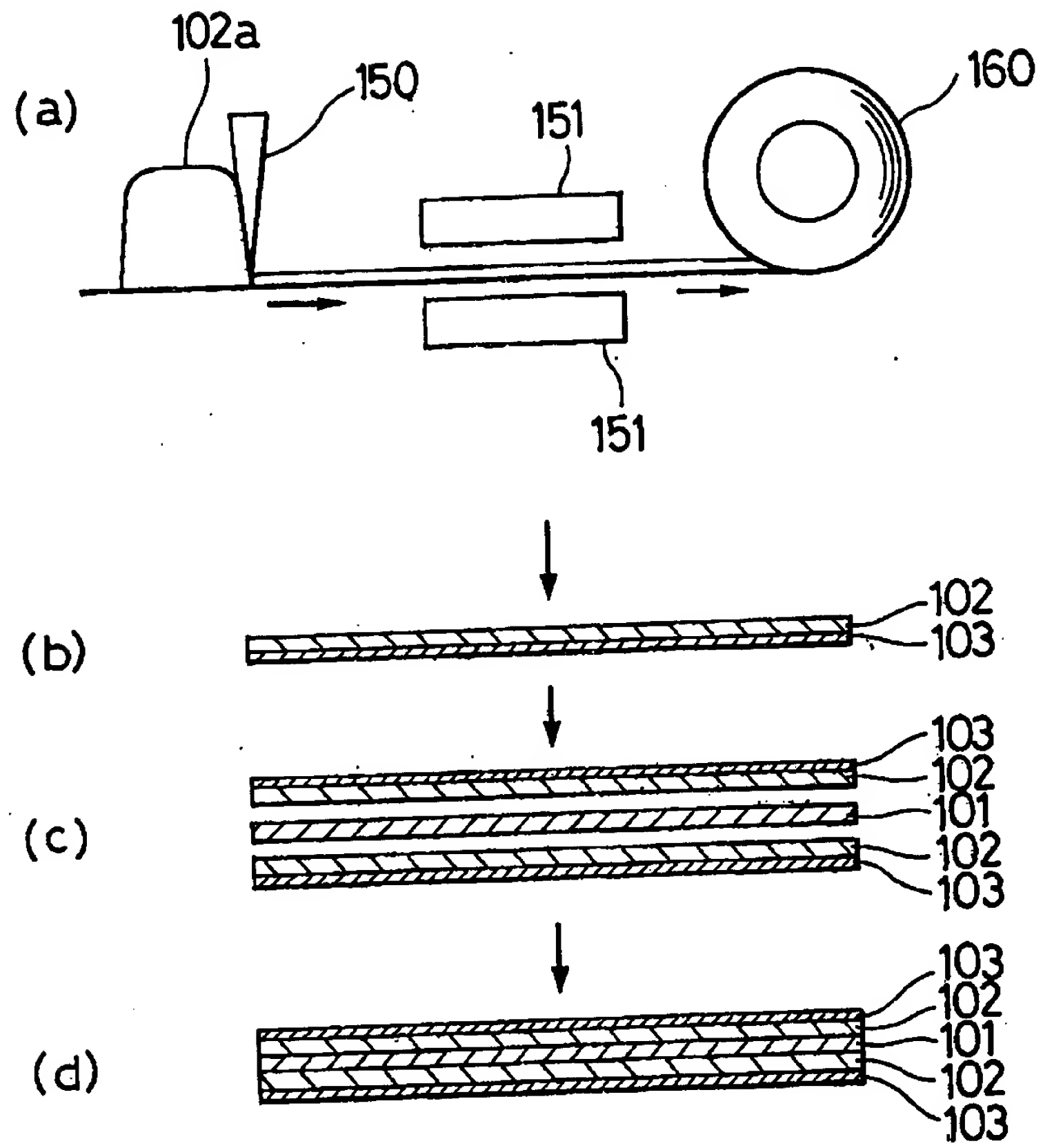
【図71】



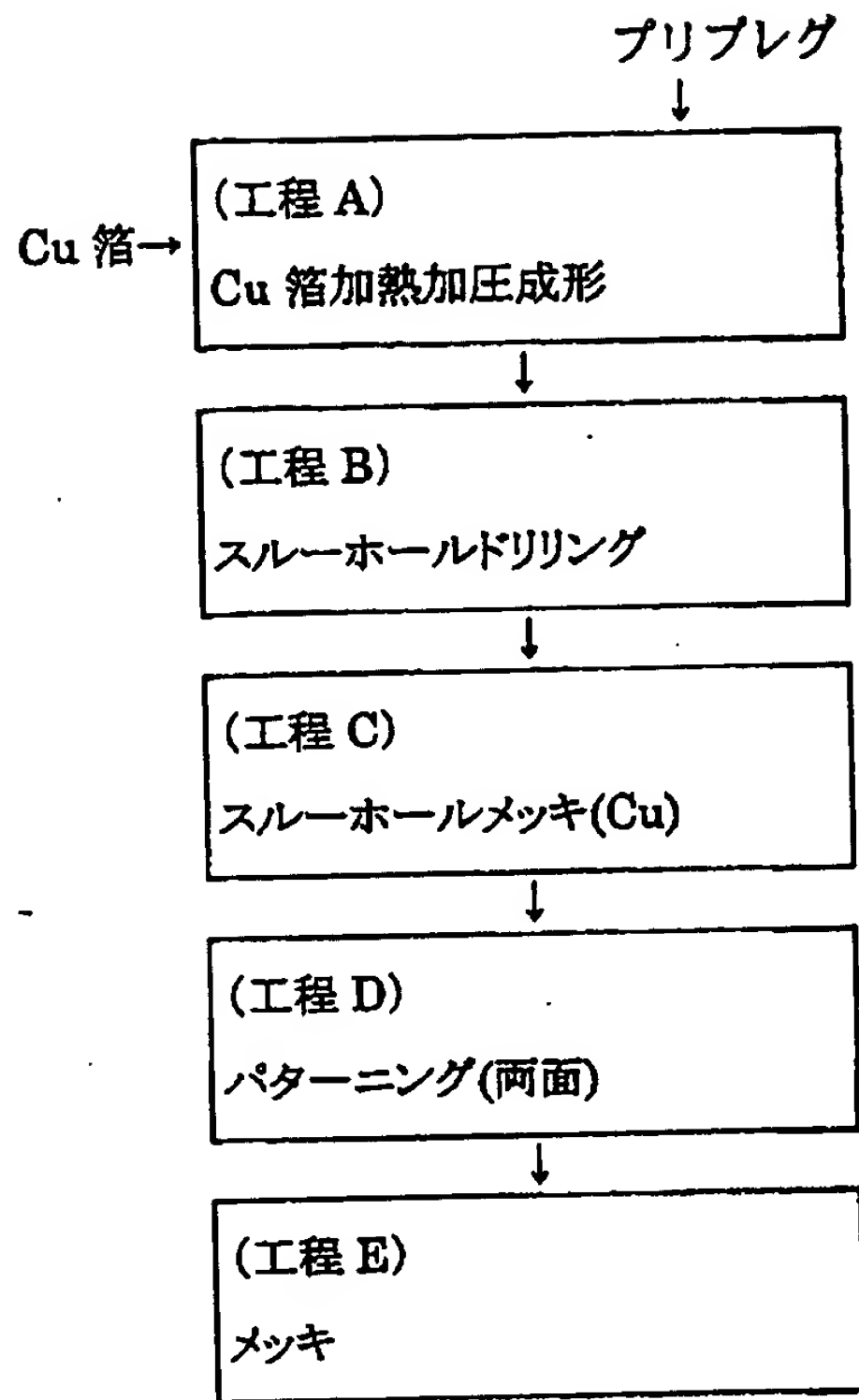
【図 7 2】



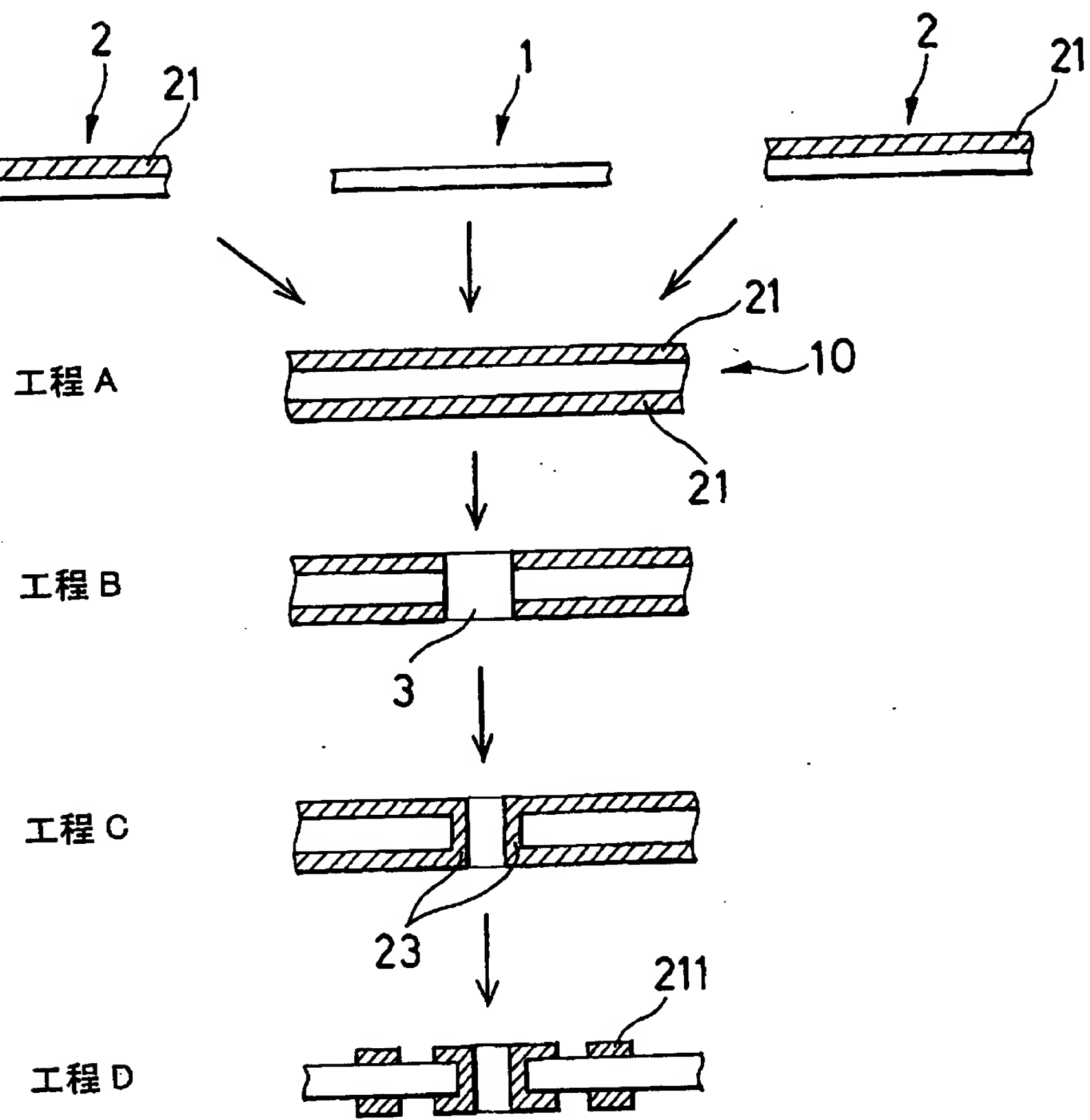
【図 7 3】



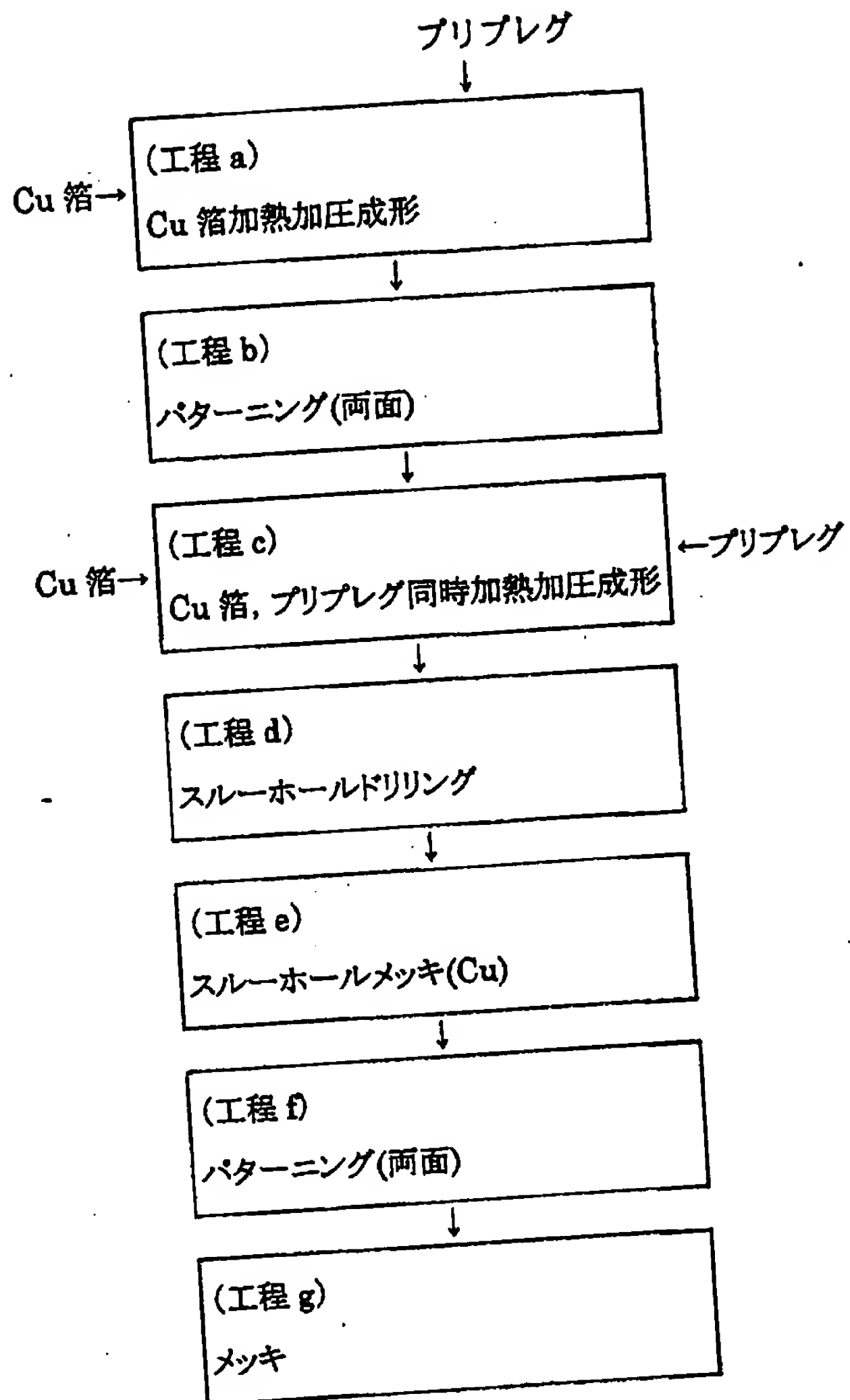
【図 7 4】



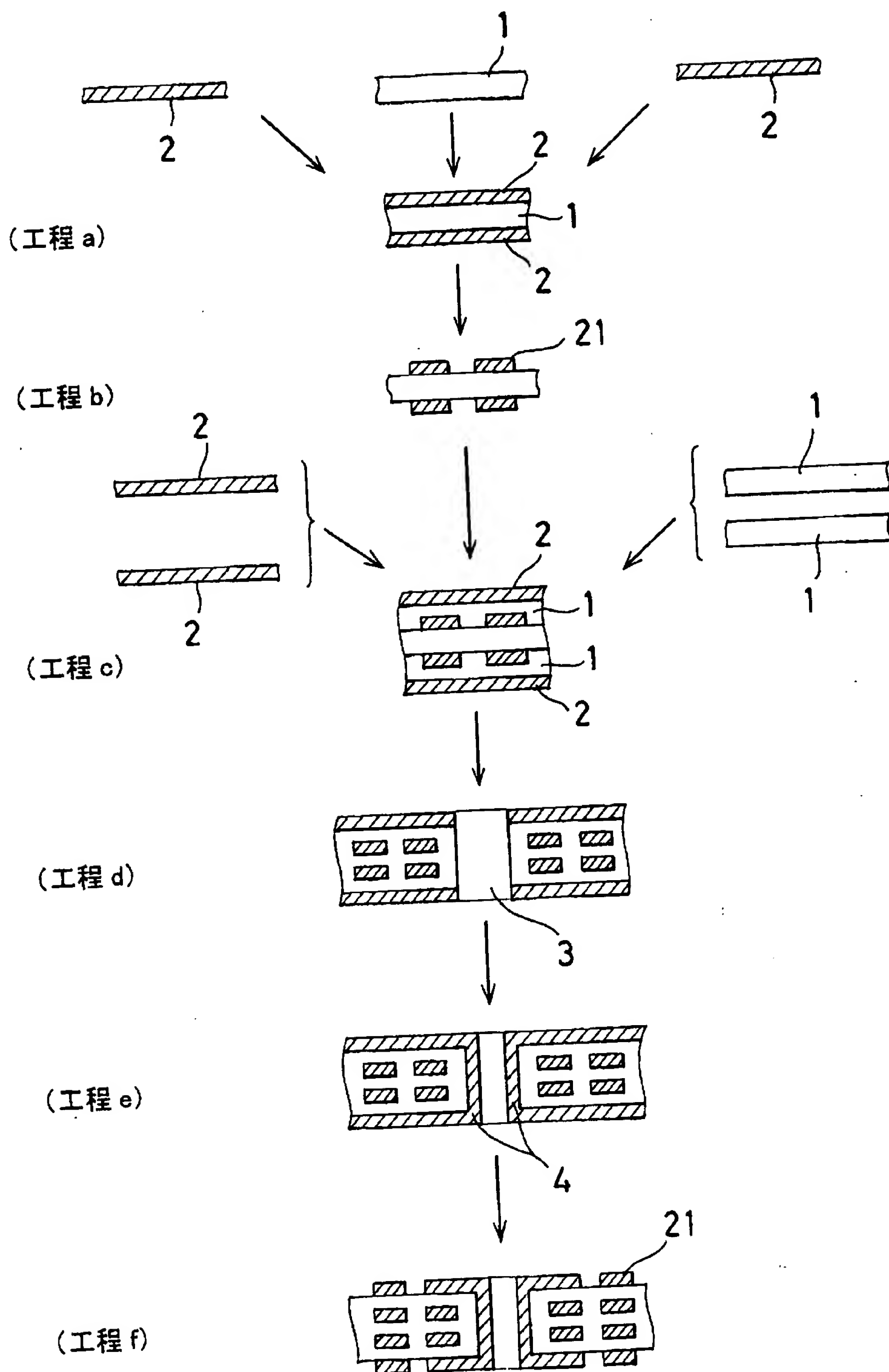
【図 7 5】



【図 76】



【図 77】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 少なくとも高周波特性に優れた樹脂基板と、高周波特性に優れた磁性基板と、高周波特性に優れた誘電体基板とのいずれかを用いることで、高周波特性に優れ、ひいては総合的な電気特性に優れた高周波用電子部品を提供する。

【解決手段】 少なくともポリビニルベンジルエーテル化合物を有する有機誘電体層、ポリビニルベンジルエーテル化合物に磁性粉が分散されている複合磁性体層、ポリビニルベンジルエーテル化合物に誘電体粉末が分散されている複合誘電体層のいずれかを有する構成の電子部品とした。

【選択図】 なし



認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-147591
受付番号	50000618367
書類名	特許願
担当官	第七担当上席 0096
作成日	平成12年 5月24日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成12年 5月19日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 3 0 6 7 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 3 0 日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都中央区日本橋 1 丁目 1 3 番 1 号  
氏 名 ティーディーケー株式会社